

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EFEITOS DE CONFINAMENTO EM LÍQUIDOS IÔNICOS
HIDRATADOS**

Marcileia Zanatta

Tese de Doutorado

Porto Alegre, novembro de 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Marcileia Zanatta

**EFEITOS DE CONFINAMENTO EM LÍQUIDOS IÔNICOS
HIDRATADOS**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção
do grau de Doutor em Química.

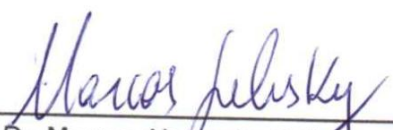
Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador

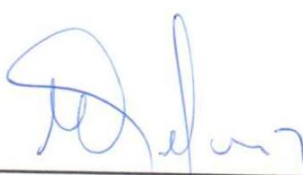
Prof. Dr. Francisco Paulo dos Santos
Coorientador

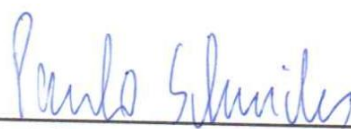
Porto Alegre, novembro de 2017.


A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2014 e novembro de 2017, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jairton Dupont e Coorientação do Professor Doutor Francisco Paulo dos Santos. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

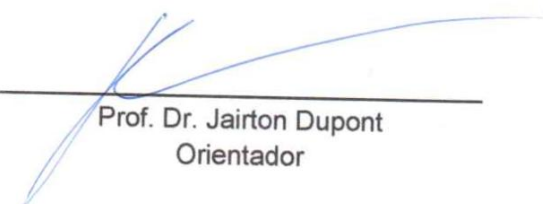
Comissão Examinadora:

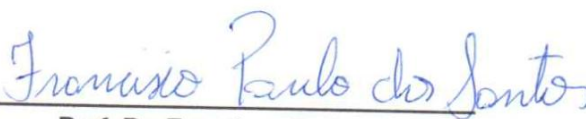

Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky
Professor da Banca (FURG)

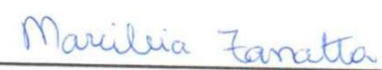

Prof. Dr. Marcus Seferin
Professor da Banca (PUCRS)


Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider
Professor da Banca (UFRGS)


Prof. Dr. Hubert Karl Stassen
Professor da Banca (UFRGS)


Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador


Prof. Dr. Francisco P. Santos
Coorientador


Marcileia Zanatta

Artigos Publicados Durante o Período de Doutorado

Artigos Relacionados à Tese

Simon, N. M.; ZANATTA, M.; dos Santos, F. P.; Corvo, M. C.; Cabrita, E.; Dupont, J. Carbon dioxide capture by aqueous ionic liquid solutions. *ChemSusChem*, **2017**, 10, xx-xx, (DOI: 10.1002/cssc.201701044)

ZANATTA, M.; dos Santos, F. P.; Biehl, C.; Marin, G.; Ebeling, G.; Netz, P. A.; Dupont, J. Organocatalytic Imidazolium Ionic Liquids H/D Exchange Catalysts. *The Journal of Organic Chemistry*, **2017**, 82, (5), 2622-2629.

ZANATTA, M.; Girard, A.; Marin, G.; Ebeling, G.; dos Santos, F. P.; Valsecchi, C.; Stassen, H.; Livotto, P. R.; Lewis, W.; Dupont, J. Confined Water in Imidazolium Based Ionic Liquids: A Supramolecular Guest@Host Complex Case. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2016**, 18, 18297-18304.

ZANATTA, M.; Girard, A.; Simon, N. M.; Ebeling, G.; Stassen, H. K.; Livotto, P. R.; dos Santos, F. P.; Dupont, J. The Formation of Imidazolium Salt Intimate (Contact) Ion Pairs in Solution. *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53, 12817--12821.

Trabalhos Publicados em Anais de Congresso

ZANATTA, M.; Wentz, G. N.; Dupont, J.; Dos Santos, F. P. Kinetic monitoring of H/D exchange reaction with ionic liquid (IL) catalysts by NMR. *16th NMR Meeting*, Angra dos Reis – RJ, 2017.

ZANATTA, M.; Dupont, J.; Dos Santos, F. P. Troca Isotópica H/D Em Líquidos Iônicos Imidazólios Em CDCl₃: Estudo do Par Iônico e Efeito Isotópico. *XIV Jornada Brasileira De Ressonância Magnética*, Vitória – ES, **2016**.

Prêmios

Melhor trabalho apresentação oral categoria doutorado. Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear (*XIV Jornada Brasileira De Ressonância Magnética*, **2016**). Troca Isotópica H/D em Líquidos Iônicos Imidazólios em CDCl₃: Estudo do Par Iônico e Efeito Isotópico.

Doutorado sanduíche

2014 (junho-agosto) - Universidade do País Basco, San Sebastian, **Espanha**. Supervisão: Prof. David Mecerreys.

2014 (agosto-outubro) Universidade Nova de Lisboa, Oeiras, **Portugal**. Supervisão: Prof. Isabel Marrucho (Portugal).

Participação no Programa de Intercâmbio Internacional de Investigadores Marie Curie (*The Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme - IRSES*), que tem por objetivo reforçar as parcerias de investigação através de intercâmbios de pessoas de curta duração e de atividades de rede entre organizações europeias e organizações de países com os quais a União tem um acordo. Mais especificamente, inserida no Programa de inovação em polímeros iônicos para energia e meio ambiente (*Innovative Ionic Polymers for Energy and Environment- IONRUN*) que objetiva a investigação do desenvolvimento de materiais poliméricos iônicos inovadores utilizando líquidos iônicos como monômeros e aplicação como catalisadores verdes e membranas de separação de gases.

*“O maior obstáculo da descoberta não é a ignorância,
É a ilusão do conhecimento.”*

Daniel J. Boorstin

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Jairton Dupont, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa durante o mestrado e doutorado, pelas sugestões e principalmente pela confiança e incentivo.

Ao professor Dr. Francisco P. Santos, por ter me auxiliado em todos os momentos, especialmente nas discussões de RMN e DFT. Por ter me cobrado sempre que necessário, e especialmente por ter contribuído fortemente para minha formação científica.

Ao professor Dr. Paulo Netz, pela atenção dispensada e auxílio na resolução da cinética reacional.

Ao professor Dr. Hubert Stassen, pela ajuda nas simulações de dinâmica molecular e especialmente pelas discussões químicas.

Ao professor Dr. Paolo Livotto, pelo auxílio inicial nos cálculos de DFT.

Ao professor Dr. Günter Ebeling pela disponibilidade e auxílio dispensados.

Aos professores Dr. Eurico Cabrita e Dr. Marta Corvo pelas conversas, discussões químicas e colaboração no projeto de captura de CO₂.

À Cristina Biehl, por ter me auxiliado no trabalho durante um ano como aluna de iniciação científica.

A todos os colegas do LAMOCA, pelo convívio diário, ajuda e amizade. Em especial a Nathália S. e ao Gustavo B. por dividirem a bancada comigo, por me auxiliarem sempre que necessário e principalmente pela amizade.

Aos professores e colegas do POLYMAT (Universidad del Pais Vasco – Espanha) e do ITQB (Universidade Nova de Lisboa – Portugal), especialmente Dr. David Mecerreyes, Dr. Haritz Sardon, Dr. Liliana Tomé e Dr. Isabel Marrucho, pelo acolhimento durante o período de doutorado sanduíche.

Ao professor Dr. Cláudio Tormena pela possibilidade da utilização do Cluster e à FAPESP pelo fomento.

Aos professores da banca examinadora, pela disponibilidade.

À minha família e amigos que de alguma forma contribuíram para esse momento.

À Capes e ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

À UFRGS e ao Programa de Pós Graduação em Química pela oportunidade.

ÍNDICE GERAL

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS	6
2.1.1 Pares Iônicos	7
2.1.2 Efeito da Presença de Água nas Propriedades dos LIs	10
2.2 COMPOSTOS DEUTERADOS	11
2.2.1 Reações de Deuteração	12
2.2.2 Deuteração dos Líquidos Iônicos	16
2.3 CAPTURA DE CO ₂	16
2.3.1 Líquidos Iônicos na Captura de CO ₂	17
2.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	19
2.4.1 Efeito NOE e Aplicação na Observação de Pares Iônicos	19
2.4.2 RMN de ² H e Efeito Isotópico no Deslocamento Químico	20
2.5 QUÍMICA COMPUTACIONAL	21
2.5.1 Cálculos Teóricos de DFT	22
2.6 INTERAÇÕES INTERMOLECULARES	23
2.6.1 Ligação de Hidrogênio	24
2.6.2 Interações π - π	25
2.7 CINÉTICA DE REAÇÕES	27
2.7.1 Ordem de Reação e Métodos de Cálculos de Ordem	28
3 OBJETIVOS	34
3.1 OBJETIVO GERAL	35
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
4 PARTE EXPERIMENTAL	36
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	37
4.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	37

4.2.1 Líquidos Iônicos Halogenetos.....	37
4.2.2 Troca Iônica	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	39
4.4 ANÁLISES DE RMN	44
4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAL	45
4.6 CÁLCULOS TEÓRICOS UTILIZANDO O MÉTODO DE DFT	46
4.7 SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR	46
4.8 REAÇÕES DE DEUTERAÇÃO	47
4.9 CAPTURA DE CO ₂	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
PARTE I: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS EM SOLUÇÃO	49
5.1 DEUTERAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	50
5.1.1 Formação e Estabilidade de Pares Iônicos.....	54
5.1.2 Estudo da Base Neutra	60
5.1.3 Cálculos Teóricos de DFT	69
5.1.4 Mecanismo Geral Proposto	73
PARTE II: APLICAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS NA CATÁLISE DE REAÇÕES DE DEUTERAÇÃO DE SUBSTRATOS	75
5.2 CATÁLISE DE REAÇÕES DE DEUTERAÇÃO DE SUBSTRATOS	76
5.2.1 DEUTERAÇÃO DE CETONAS	76
5.2.2 DEUTERAÇÃO DE ALCINOS	85
5.2.3 Mecanismo Proposto e Cinética de Reação	91
PARTE III: APLICAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS NA CAPTURA DE CO ₂	101
5.3 CAPTURA DE CO ₂	102
5.3.1 Mecanismo de captura de CO ₂	107
6 CONCLUSÕES	110
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

8 ANEXOS	128
8.1 Caracterização dos LIs	129
8.2 Reações de deuteração dos LIs.....	132
8.3 Análises de RMN de 2D dos líquidos iônicos	138
8.4 Análises de RMN de complexo guest@host	143
8.5 Cálculos teóricos de DFT	144
8.6 Análises de RMN das reações de deuteração de substratos	147
8.6 Análises de RMN de ^{13}C quantitativo para captura de CO_2	172
8.7 Análises gerais.....	178

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Esquema geral das reações de deuteração abordadas.	4
Esquema 2. Esquema da captura de CO ₂ via solução aquosa de BMML·Im.	4
Esquema 3. Troca isotópica H/D em derivados piridínicos em D ₂ O.	13
Esquema 4. Etapas de síntese dos LIs.	39
Esquema 5. Água confinada no LI como agente de transferência de D.	66
Esquema 6. Esquema gráfico para a formação do complexo hóspede (água-azul) @hospedeiro (PIC-vermelho).	68
Esquema 7. Reação de deuteração sem adição de catalisador.	92
Esquema 8. Etapas da reação de deuteração.	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reações com a posição C2 do anel imidazólio.....	3
Figura 1. Principais cátions e ânions encontrados na literatura para síntese de LIs. .	6
Figura 3. Estrutura bidimensional polimérica supramolecular dos LIs, mostrando as ligações de hidrogênio entre os íons (Figura adaptada da referência ³⁵).....	7
Figura 4. Procedimentos para deuteração de alcinos descritos na literatura.	15
Figura 5. Possíveis estruturas de interações π - π (figura adaptada da referência ¹³⁸).	26
Figura 6. Possíveis arranjos dos anéis imidazólios em LIs (figura adaptada da referência ¹³⁸).....	27
Figura 7. Exemplo de gráfico para determinação da ordem de reação usando o método das velocidades iniciais.	29
Figura 8. Gráficos para o método integral (a) ordem zero; (b) primeira ordem; (c) segunda ordem.	31
Figura 9. Esquema de reações elementares consecutivas.....	32
Figura 10. Deuteração de LIs (BMMI-X) em CDCl_3	50
Figura 11. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do $\text{BMMI}\cdot\text{HCO}_3$ ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em CDCl_3	52
Figura 12. Espectros de RMN do $\text{BMMI}\cdot\text{HCO}_3$ ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em CDCl_3 : (a) $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz) e (b) ^2H (61,4 MHz).....	52
Figura 13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz) do $\text{BMMI}\cdot\text{HCO}_3$ em D_2O : a) Puro; b) Após a adição de 2 gotas de HCl	53
Figura 14. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do $\text{BMMI}\cdot\text{HCO}_3$ em: (a) CD_2Cl_2 ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (b) CD_2Cl_2 + 25 equivalentes de CDCl_3 ; (c) CDCl_3 ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 24 h.....	54
Figura 15. Mapa de contorno expandido do espectro de $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HOESY (400 MHz) do $\text{BMMI}\cdot\text{H}^{13}\text{CO}_3$ em CD_3CN ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).	57
Figura 16. Mapa de contorno expandido do espectro de $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY (400 MHz) do $\text{BMMI}\cdot\text{Im}$ em CDCl_3 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).	58
Figura 17. Evolução temporal da distância mínima entre cátion e ânion em diferentes solventes para o $\text{BMMI}\cdot\text{Im}$ simulada por dinâmica molecular.	59
Figura 18. Evolução temporal da distância mínima entre cátion e ânion em diferentes solventes para o $\text{BMMI}\cdot\text{HCO}_3$ simulada por dinâmica molecular.	59

Figura 19. Espectros de RMN do BMMI-Pro (0,2 mol·L ⁻¹) em CDCl ₃ : (a) ¹ H (400 MHz) e (b) ² H (61,4 MHz).....	60
Figura 20. Espectros de RMN do BMMI-Melm (0,2 mol·L ⁻¹) em CDCl ₃ : (a) ¹ H (400 MHz) e (b) ² H (61,4 MHz).....	61
Figura 21. Estrutura proposta através da difração de Raios X do MMMI·Im contendo uma molécula de água unida por ligações de H na estrutura cristalina do LI (a); estrutura antiparalela dos anéis imidazólio-imidazolato (b). (O1-H1A-N11= 172 (2)°, O1-N11= 2,780(16) Å; O1-H1B-N9= 170 (2)°, O1-N9= 2,8335 (17) Å).....	62
Figura 22. Mapa de contorno expandido do espectro de ¹ H, ¹ H-NOESY (400 MHz) do complexo supramolecular [MMMI·Im]·[HDO] em DMSO- <i>d</i> ₆ (1 mol·L ⁻¹), PIC.	63
Figura 23. Mapa de contorno expandido do espectro de ¹ H, ¹ H-NOESY (400 MHz) do complexo supramolecular [BMMI·Im]·[HDO] em DMSO- <i>d</i> ₆ (1 mol·L ⁻¹), PIC.....	64
Figura 24. Mapa de contorno do espectro de ¹ H, ¹ H-NOESY (400 MHz) do complexo supramolecular [BMMI·Melm]·[HDO] em DMSO- <i>d</i> ₆ (1 mol·L ⁻¹), PIC.	64
Figura 25. Mapa de contorno do espectro de ¹ H, ¹ H-NOESY (400 MHz) do complexo supramolecular [BMMI·Pir]·[HDO] em DMSO- <i>d</i> ₆ (1 mol·L ⁻¹), PIC.....	65
Figura 26. Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz) do MMMI·Im em DMSO- <i>d</i> ₆ (1 mol·L ⁻¹) após 72 h: sem a adição de H ₂ O (a), com adição de 25 µL de H ₂ O (b).....	66
Figura 27. Espectros de RMN do BMMI·Im em D ₂ O (prova deuteriação completa): (a) ¹ H (400 MHz) e (b) ² H (61,4 MHz).....	67
Figura 28. Espectros de RMN do BMMI·Im deuterado em CHCl ₃ (capilar de DMSO- <i>d</i> ₆) (prova deuteriação do CHCl ₃ via LID): (a) ¹ H (400 MHz) e (b) ¹³ C (100 MHz).	67
Figura 29. Evolução temporal da distância mínima entre cátion e ânion (verde) e entre cátion e uma molécula de H ₂ O (vermelho) em clorofórmio. a) MMMI·Im (painel da esquerda), b) BMMI·Im (painel da direita), simulado por dinâmica molecular.	69
Figura 30. Estrutura otimizada obtida por cálculos de DFT (ωB97X-D/spaug-cc-pvtz) do par iônico BMMI·Im puro (seco): (a) com anéis imidazólios paralelos entre si; (b) com anéis imidazólios antiparalelos entre si. ^[a] Diferença energética entre as configurações, considerando a mais estável como zero.....	70
Figura 31. Estrutura otimizada obtida por cálculos de DFT (ωB97X-D/spaug-cc-pvtz) do par iônico hidrato ([BMMI·Im]·[H ₂ O]): (a,c) com anéis imidazólios paralelos entre si; (b,d) com anéis imidazólios antiparalelos entre si; (a,b) com molécula de água	

próxima a N-CH ₃ ; (c,d) com molécula de água próxima a N-Bu. ^[a] Diferença energética entre as configurações, considerando a mais estável como zero.	71
Figura 32. Caminho de reação proposto para a troca H/D nos LIs promovido pelo ânion.	74
Figura 33. Espectros de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) da acetofenona deuterada com BMMI-Pro em grande escala, 1 h (a), 2 h (b) e 24 h (c).	78
Figura 34. Espectros de RMN de ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) da acetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h (b).	79
Figura 35. Espectros de RMN de ² H (76,7 MHz, CDCl ₃) da acetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h (b).	79
Figura 36. Espectros de RMN de ¹³ C-{ ¹ H} (125 MHz, CDCl ₃) da acetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b).	80
Figura 37. Espectros de RMN de ¹ H selecionados (400 MHz, CDCl ₃) da acetofenona com BMMI-Pro (1:1), teste de formação de enamina (início até 18 h de reação).....	83
Figura 38. Espectros de RMN de ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) do fenilacetileno deuterado com BMMI-Im, 1 h (a) e 24 h (b).	87
Figura 39. Espectros de RMN de ² H (61,4 MHz, CDCl ₃) do fenilacetileno deuterado com BMMI-Im, 1 h (a) e 24 h (b).	87
Figura 40. Espectros de RMN de ¹³ C-{ ¹ H} (100 MHz, CDCl ₃) do fenilacetileno deuterado com BMMI-Im, 1 h (a) e 24 h (b).	88
Figura 41. Espectros de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) da reciclagem do BMMI-Im com fenilacetileno: (a) 1ª reuso (24 h); (b) 2ª reuso (24 h); (c) 2ª reuso (72 h); (d) 3ª reuso (72 h).....	90
Figura 42. Espectros de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do fenilacetileno com BMMI-Im em maior escala, 1 h (a), 2 h (b) e 24 h (c).....	91
Figura 43. Ciclo catalítico proposto para a reação de deuteração de substratos.	92
Figura 44. Espectros de RMN do fenilacetileno com BMMI-Pro deuterado, sem solvente, presença de capilar de D ₂ O: (a) ¹ H (400 MHz) e (b) ¹³ C-{ ¹ H} (100 MHz)...	93
Figura 45. Resumo do monitoramento da reação entre fenilacetileno (0,9 mol·L ⁻¹), BMMI-Pro (0,18 mol·L ⁻¹) e CDCl ₃ nas 8 primeiras horas de reação.	94
Figura 46. Monitoramento da reação ([S] × t) entre fenilacetileno e BMMI-Pro em CDCl ₃ em diferentes concentrações: a) 0,9 mol·L ⁻¹ de substrato e 0,09 mol·L ⁻¹ de LI; b) 0,9 mol·L ⁻¹ e 0,12 mol·L ⁻¹ ; c) 0,9 mol·L ⁻¹ e 0,15 mol·L ⁻¹ ; d) 0,9 mol·L ⁻¹ e 0,18 mol·L ⁻¹	

¹; e) 0,8 mol·L⁻¹ e 0,18 mol·L⁻¹; f) 0,7 mol·L⁻¹ e 0,18 mol·L⁻¹; g) 0,6 mol·L⁻¹ e 0,18 mol·L⁻¹.....95

Figura 47. Equação cinética linearizada ($\ln S - Seq \times t$) das reações entre fenilacetileno e BMMI-Pro em CDCl₃ em diferentes concentrações: a) 0,9 mol·L⁻¹ de substrato e 0,09 mol·L⁻¹ de LI; b) 0,9 mol·L⁻¹ e 0,12 mol·L⁻¹; c) 0,9 mol·L⁻¹ e 0,15 mol·L⁻¹; d) 0,9 mol·L⁻¹ e 0,18 mol·L⁻¹; e) 0,8 mol·L⁻¹ e 0,18 mol·L⁻¹; f) 0,7 mol·L⁻¹ e 0,18 mol·L⁻¹; g) 0,6 mol·L⁻¹ e 0,18 mol·L⁻¹.98

Figura 48. Espectro de RMN de ¹³C-{¹H} (100 MHz, capilar de DMSO-*d*₆) do BMMI-Im/H₂O (1/1000) + CO₂ (20 bar).104

Figura 49. Espectros de RMN de ¹³C-{¹H} (100 MHz, capilar de DMSO-*d*₆) da solução BMMI-Im/H₂O (1/100) + CO₂: (a) 1 bar, (b) 5 bar, (c) 10 bar, (d) 20 bar.105

Figura 50. Espectros de RMN de ¹³C-{¹H} (100 MHz) do BMI-BF₄ com 10 bar de CO₂: (a) seco; (b) com H₂O.106

Figura 51. Espectro de RMN de ¹⁵N gerado pela projeção interna da dimensão indireta do ¹⁵N,¹H-HMBC (40,5 MHz) do BMMI-Im/D₂O sem CO₂ (a); e BMMI-Im/H₂O (1/100) + 20 bar de CO₂ com capilar de DMSO-*d*₆ (b).107

Figura 52. Mapa de contorno expandido do espectro de ¹⁵N,¹H-HMBC (40,5 MHz) do BMMI-Im/D₂O sem CO₂ (a); e BMMI-Im/H₂O (1/100) + 20 bar de CO₂ com capilar de DMSO-*d*₆ (b).108

Figura 53. Mecanismo catalítico proposto para a captura de CO₂ via formação de bicarbonato.109

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Critério de classificação para ligação de H.....	24
Tabela 2. Caracterização dos líquidos iônicos	39
Tabela 3. Grau de deuteração (%) ^[a] dos LIs BMMI·X em CDCl ₃ após 1h. ^[b]	51
Tabela 4. Grau (%) ^[a] de deuteração dos hidrogênios C7 e C4/C5 de sais de imidazólio (0,2 mol·L ⁻¹) em diferentes solventes. ^[b]	56
Tabela 5. Relação entre solvente, concentração e correlações de NOE para o BMMI·Im.....	58
Tabela 6. Força de interação de H no complexo [BMMI·Im]·[H ₂ O] calculada por DFT (ωB97X-D/spaug-cc-pvtz).	72
Tabela 7. Valores da energia mínima total da molécula de LI e força de interação de H no complexo [LI]·[H ₂ O] calculadas por DFT (ωB97X-D/spaug-cc-pvtz).	73
Tabela 8. Efeito das condições reacionais no grau [%] ^[a] de incorporação de deutério na acetofenona em CDCl ₃ ^[b]	76
Tabela 9. Grau de deuteração de cetonas 1-19 usando 20 mol% de BMMI·X como catalisador em CDCl ₃ . ^[a,b]	81
Tabela 10. Grau de deuteração de cetonas (com duas posições possíveis) usando 20 mol% de BMMI·X como catalisador em CDCl ₃ . ^[c,d]	84
Tabela 11. Grau de deuteração de alcinos 20 mol% de BMMI·X como catalisador em CDCl ₃	85
Tabela 12. Efeito das condições reacionais no grau [%] ^[a] de incorporação de deutério no fenilacetileno em CDCl ₃ . ^[b]	89
Tabela 13. Estudo cinético da reação de deuteração do fenilacetileno com BMMI·Pro em CDCl ₃	99
Tabela 14. Solubilidade de CO ₂ em diferentes soluções aquosas (X/H ₂ O) a 25 °C. ^[a]	103
Tabela 15. Solubilidade de CO ₂ em soluções aquosas de BMMI·Im 1/100 sob 20 bar após 5 reciclagens. ^[a]	106

LISTA DE ABREVIATURAS

AMBER: *Assisted Model Building With Energy Refinement*

aug: *Augmented Versions* (versões aumentadas dos conjuntos de bases anteriores)

BMI: 1-ⁿButil-3-metilimidazólio

BMMI: 1-ⁿButil-2,3-dimetilimidazólio

bTri: Benzotriazolato

cc-pvtz: *Correlation Consistent - Polarized Valence-only Basis Set - Triple-Zeta*
(Correlação Consistente - Zeta Triplo de Valência Polarizada)

d_1 : Período entre Pulsos

DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno

DFT: Teoria do Funcional de Densidade

DMSO: Dimetilsulfóxido

DNA: Ácido Desoxirribonucleico

EMI: 1-etil-3-metilimidazólio

Eq.: Equação

ESI-HRMS: *Electrospray Ionization – High Resolution Mass Spectroscopy*
(Espectrometria de Massa de Alta Resolução com Ionização por Eletrospray)

GAFF: *Generalized Amber Force Field*

GROMACS: *Groningen Machine for Chemical Simulations*

HIV: *Human Immunodeficiency Virus* (Vírus da Imunodeficiência Humana)

HMBC: *Heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy* (Experimento de Correlação de Ligações Múltiplas Heteronucleares)

HOESY: *Heteronuclear Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy* (Experimento Heteronuclear do Efeito Nuclear Overhauser)

HPLC: *High Performance Liquid Chromatograph* (Cromatografia Líquida de Alta Performance)

Im: Imidazolato

IONRUN - *Innovative Ionic Polymers for Energy and Environment* (Programa de Inovação em Polímeros Iônicos para Energia e Meio Ambiente)

IRSES - *International Research Staff Exchange Scheme* (Programa de Intercâmbio Internacional de Investigadores)

ITQB: Instituto de Tecnologia Química e Biológica

LCMS: *Liquid Chromatograph Mass Spectroscopy* (Cromatografia Líquida Acoplada à Espectroscopia de Massas)

LILs: Líquidos Iônicos Imidazólios

LIs: Líquidos Iônicos

MDEA: Metildietanolamina

MEA: Monoetanolamina

Melm: 2-Metilimidazolato

MMMI: 1,2,3-Trimetilimidazólio

NOE: Efeito Nuclear Overhauser

NOESY: *Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy* (Espectroscopia do Efeito Nuclear Overhauser)

NTf₂: Bis(fluorometilsulfonil)imida

OAc: Acetato

pH: Potencial Hidrogeniônico

PIC: Par Iônico em Contato

Pir: Pirazolato

PISS: Par Iônico Separado por Solvente

POLYMAT: *Institute for Polymer Materials* (Instituto de Materiais Poliméricos)

PME: *Particle-Mesh Ewald* (Metodo de Ewald de Malhas-Partículas)

Pro: Prolinato

PVP: Polivinilpirrolidona

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

RMN-AP: Ressonância Magnética Nuclear de Alta Pressão

SDM: Simulações de Dinâmica Molecular

t.a.: Temperatura Ambiente

TBD: Triazabicyclodeceno

TMS: Tetrametilsilano

RESUMO

Líquidos iônicos imidazólios (LILs) associados a ânions com caráter básico foram sintetizados, caracterizados e seu comportamento estudado em solução. Inicialmente a troca isotópica H/D preferencial no grupo C2-CH₃ de sais de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio (BMMI) foi avaliada. Ficou evidente que o contato entre os pares de íons e a atuação do ânion como uma base neutra influenciaram fortemente a deuteração. Após a análise dos resultados de RMN, cálculos de DFT (Teoria do Funcional de Densidade) e Difração de Raios X, um complexo entre uma molécula de água e alguns LI foi sugerido, modificando fortemente a estrutura organizacional e afetando também a troca isotópica nestes sais. Através do mecanismo reacional proposto, surgiu a possibilidade de deuteração de novos substratos contendo H ácidos, usando os LILs como catalisadores. A reação de troca isotópica em alcinos e cetonas foi estudada e bons resultados foram obtidos. O efeito da variação de cátions e ânions na atividade catalítica foi analisado, assim como a variação dos substituintes dos substratos. Além disso, um estudo cinético foi realizado através de análises de RMN de ¹H e o mecanismo reacional foi proposto. Por fim, a capacidade de formação de pares iônicos em soluções aquosas de LILs foi avaliada na captura de CO₂. Ótimos resultados foram obtidos e atribuídos à ocorrência de sorção física e química devido à ativação da água pelo LIL.

Palavras chave: Líquidos iônicos imidazólios, reações de deuteração, base neutra, par iônico, complexo guest@host, captura de CO₂, RMN.

ABSTRACT

Imidazolium based ionic liquids (ImIL) associated with basic anions were synthesized, characterized and studied. Initially the preferred H/D isotopic exchange to C2-CH₃ group of 1-ⁿbutyl-2,3-dimethylimidazolium salts (BMMI) was studied. In this context, it became evident that the ion-pairing formation and the anion action as a neutral base strongly influence the deuteration reaction. NMR analysis, theoretical calculation (Density Functional Theory) and X-ray Diffraction have been performed and a complex between a water molecule and the IL have been suggested, strongly modifying the IL structure and characteristics. The isotope exchange reaction in alkynes and ketones was studied using imidazolium based ionic liquids as catalysts and good results obtained. The effect of cation and anion variation on the catalyst activity were analyzed, also a variation of the substrate substituent's. Also, a kinetic study was performed by ¹H NMR analyzes and the reaction mechanism were proposed. Finally, the ability to form ion pair contact of ILs in aqueous solutions was evaluated for CO₂ capture. Great results were obtained and this success can be attributed to the occurrence of physical and chemical sorption due to water activation by the IL.

Keywords: Imidazolium based ionic liquids, deuteration reaction, neutral base, contact ion pair, guest@host complex, CO₂ capture, NMR.

1 INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A ciência atual está cada vez mais voltada a pesquisas aplicadas, especialmente na área biológica, ambiental e de novos materiais.¹ Neste contexto, compostos deuterados possuem ampla gama de aplicações em diferentes campos da ciência, como produtos farmacêuticos, ambientais, materiais e química, apesar da baixa abundância natural do deutério.²⁻⁴ Eles se destacam na investigação da cinética e mecanismos reacionais, análise do metabolismo de fármacos, elucidação estrutural de macromoléculas biológicas, análise quantitativa de poluentes ambientais ou pesticidas e em materiais ópticos. Recentemente, drogas deuteradas têm atraído grande interesse dentro a comunidade farmacêutica na produção de medicamentos “pesados”, onde há a troca de ligações C-H por C-D, criando medicamentos com perfis fisiológicos alterados.⁵⁻⁶ Tais alterações tem gerado consequências farmacológicas positivas no perfil metabólico, na toxicidade e na eficácia dos mesmos.⁷ Consequentemente, extensas pesquisas estão concentradas no desenvolvimento de metodologias de síntese seletivas, através de reações catalíticas de troca H/D em centros de carbono para a preparação de compostos deuterados.⁸ Atualmente, a maior parte da produção de compostos deuterados é feita através de catalisadores metálicos, que encarecem o custo da síntese.⁹⁻¹² Sendo assim, o uso de tecnologias mais baratas, como líquidos iônicos (LIs), seria uma alternativa viável para este problema.

Outro assunto que tem gerado grande preocupação mundial são as causas ambientais e a sustentabilidade do planeta. Neste âmbito, as fontes renováveis e tecnologias de captura, armazenamento e reuso do CO₂ desempenham um papel essencial no setor de transformação de energia.¹³ Citando especificamente a captura de CO₂, o principal meio utilizado industrialmente são as soluções aquosas de aminas. Embora sejam eficazes, existem sérios inconvenientes intrinsecamente ligados a estes solventes, como estabilidade térmica e química, alta energia requerida para o processo, corrosão das tubulações e consequente aumento nos custos produtivos.¹⁴⁻¹⁵ Sendo assim, a busca por novas alternativas permanece um desafio.

Os líquidos iônicos são compostos constituídos inteiramente por íons, sendo que a variação da estrutura do cátion e/ou do ânion utilizado pode modular as propriedades físico químicas de acordo com o que se deseja. Eles são comumente empregados em suportes ou solventes para síntese, usados em extrações, como catalisadores e como eletrólitos de baterias. Além disso, os LIs têm sido fortemente

1. INTRODUÇÃO

utilizados como solvente alternativo para captura de CO_2 , devido sua elevada estabilidade e propriedades favoráveis.¹⁵ O uso do cátion imidazólio é um dos mais comuns na literatura, devido sua versatilidade em função da variação estrutural da cadeia lateral.¹⁶ Sobre esses sais, é bastante conhecido que a posição C2 pode ser facilmente desprotonada ocorrendo troca H/D ou formação de carbenos (Figura 1), devido a sua elevada acidez.¹⁷ No entanto, quando a posição C2 é substituída por um grupo metila, acredita-se que o LI se torne menos reativo, tornando necessário a aplicação de condições fortemente básicas à reação. De fato, poucos relatos demonstraram a deuteração desta posição.¹⁸⁻¹⁹ Além disso, não há relatos do uso de LIs puros como catalisadores para as reações de deuteração.

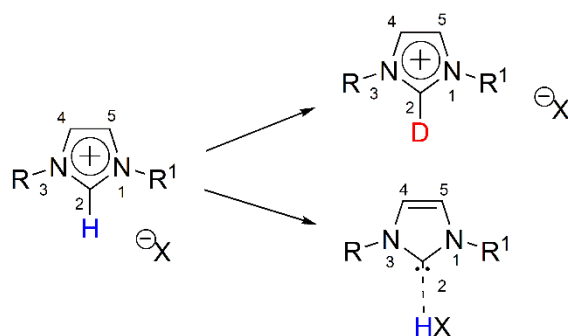
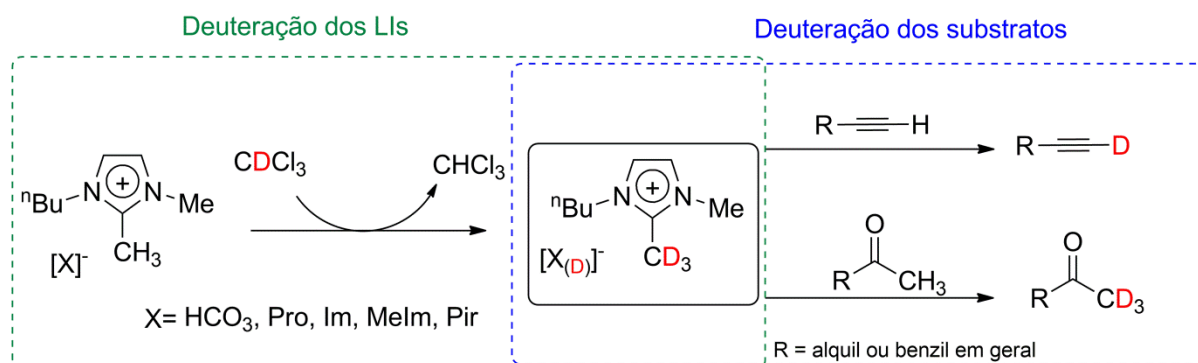


Figura 1. Reações com a posição C2 do anel imidazólio

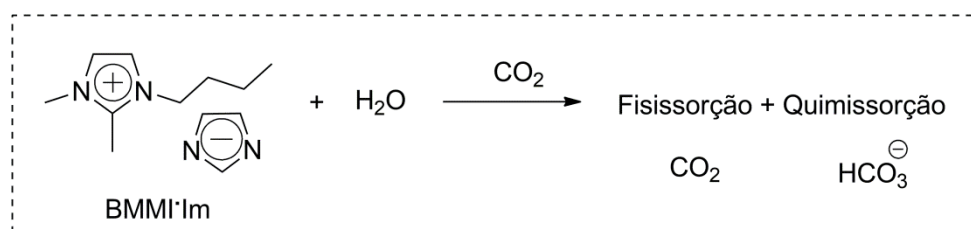
Assim, este trabalho relata a troca H/D preferencial no grupo C2-CH₃ de sais de 1-*n*-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMI) associados a diferentes ânions. A existência e a estabilidade de pares iônicos são demonstradas, além de propor um mecanismo reacional de troca isotópica H/D no qual o ânion atua como uma base neutra. Sugere-se uma nova estrutura organizacional para os LIs, principalmente através de estudos de espectroscopia de RMN e cálculos teóricos utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT), os quais demonstraram a formação de um complexo entre LI e água. Continuamente, reações de deuteração de outros substratos contendo H ácidos, como alcinos e cetonas, foram estudadas utilizando tais LIs como catalisadores (Esquema 1). Um estudo cinético realizado, através de análises de RMN de ¹H, levou à proposição do mecanismo reacional.

1. INTRODUÇÃO



Esquema 1. Esquema geral das reações de deuteração abordadas.

Por fim, um dos LIs (BMMI-Im) foi escolhido para a aplicação na captura de CO_2 por meio de soluções aquosas (Esquema 2). Os resultados expressaram capacidades de sorção superiores aos descritos na literatura e um mecanismo catalítico via ativação da água confinada pelo LI foi proposto.



Esquema 2. Esquema da captura de CO_2 via solução aquosa de BMMI-Im.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos são conhecidos como eletrólitos líquidos em temperaturas inferiores a 100 °C, constituídos inteiramente por íons. Apresentam propriedades similares entre si, como pressão de vapor negligenciável, larga janela eletroquímica, alta condutividade iônica e elevada estabilidade térmica e química. Além disso, estes compostos podem ser preparados com propriedades físico-químicas e funções personalizadas, de acordo com o que se deseja, conforme o cátion e o ânion utilizados.²⁰⁻²¹ Os LIs vem sendo amplamente empregados industrialmente em suportes para síntese, uso em extrações, fluídos de armazenamento de gás, lubrificantes e eletrólitos de baterias.¹⁶

Os íons mais comumente utilizados na síntese dos LIs estão representados na Figura 2. Dentre os ânions destacam-se os fluorados como bis(fluorometilsulfonyl)imida (NTf_2^-), hexafluorofosfato (PF_6^-) e tetrafluoroborato (BF_4^-) e halogenetos (Br^- , Cl^- , I^-).²²⁻²⁴ Em relação aos cátions, destacam-se amônio, piridíneo e imidazólio, sendo o último um dos mais investigados devido sua alta aplicabilidade como solventes verdes,²⁵⁻²⁶ células solares,²⁷ lubrificantes,²⁸ e em tecnologias de separação.²⁹

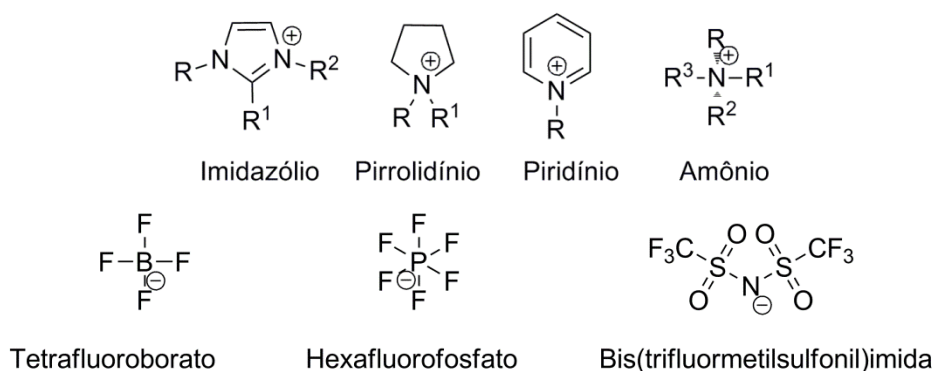


Figura 2. Principais cátions e ânions encontrados na literatura para síntese de LIs.

Inúmeros trabalhos descrevem a organização estrutural e as propriedades físico-químicas dos LIs imidazólios (LIs).³⁰⁻³² Sabe-se que sua estrutura organizacional na fase sólida, líquida ou mesmo quando estes sais são misturados com outros compostos, permanece praticamente inalterada, devido às forças de Coulomb e interações intermoleculares que agem entre cátions e ânions. Essas interações, por sua vez, formam pares iônicos e aglomerados de íons que geram

2. REVISÃO DA LITERATURA

uma estrutura mais rígida do que solventes orgânicos tradicionais.³³⁻³⁴ A organização nanoestrutural local e as propriedades físico-químicas dos LIs são consequências diretas das características dos íons constituintes e das interações intermoleculares presentes no sistema.²⁶

Embora, no estado sólido, o número de ânions que rodeiam o cátion (e vice-versa) pode se alterar conforme a natureza do ânion e o tipo dos substituintes de imidazólio, a estrutura principal dos LIs pode ser descrita como rede polimérica supramolecular de ligações de hidrogênio, na qual cada cátion é circundado por três ânions e cada ânion circundado por três cátions (Figura 3).^{31, 33}

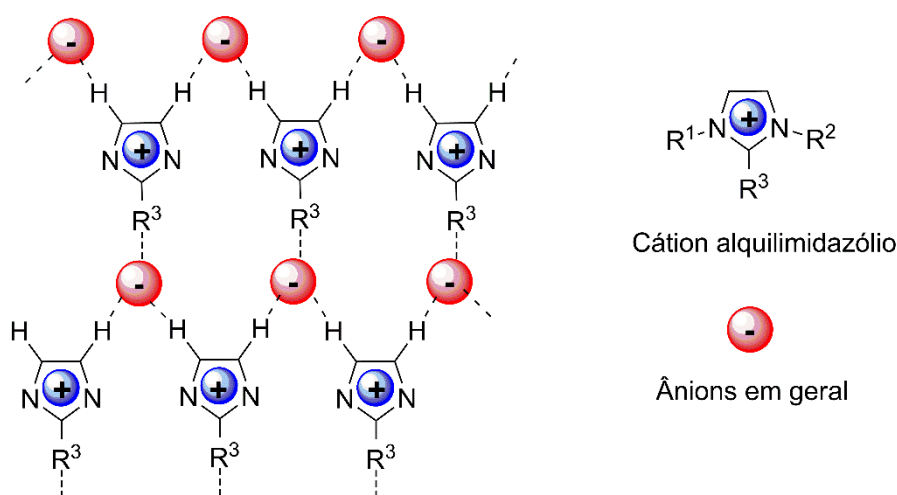


Figura 3. Estrutura bidimensional polimérica supramolecular dos LIs, mostrando as ligações de hidrogênio entre os íons (Figura adaptada da referência ³⁵).

Entre as moléculas dos LIs formam-se canais, chamados de volume livre, onde podem ser acomodadas outras moléculas, como CO₂ e/ou água.^{31, 33, 36} A presença de água (mesmo em concentrações muito baixas) afeta a agregação de domínios polares e não polares e modula as propriedades físico-químicas, tais como a difusão e a viscosidade.³⁵ Em função da importância dos pares iônicos e do efeito de moléculas de água na estrutura do LI para este trabalho, cada um destes temas será abordado separadamente.

2.1.1 Pares Iônicos

As interações iônicas são interações eletrostáticas fortes de caráter repulsivo ou atrativo que ocorrem entre cátions e ânions e podem gerar a formação de pares

2. REVISÃO DA LITERATURA

iônicos. O fenômeno da formação de pares iônicos em contato é, por si só, de importância fundamental para o campo da química, como por exemplo, sua influência nas taxas de reação ou aplicação na cromatografia de par iônico ou eletrodos de íons seletivos. Uma vez que os líquidos iônicos são inteiramente compostos por íons, a formação de pares iônicos é esperada como uma característica essencial para descrever tanto a solvatação de outras moléculas em líquidos iônicos quanto sua solvatação em outros meios.³⁷

Os termos par iônico em contato (PIC) e par iônico separado pelo solvente (PISS) foram citados pela primeira vez em 1954 por Fuoss, Grunwald e Winstein.³⁸⁻³⁹ Estes conceitos vem sendo até hoje estudados, especialmente para LIs, em que a formação do par iônico é uma característica importante que afeta inúmeras propriedades desses compostos, como: atividade catalítica, viscosidade, condutividade iônica, solubilidade, capacidade de absorção e comportamento de agregação.⁴⁰ Sabe-se que a estruturação em pares é entálpica e entropicamente favorável, mesmo quando diluído em outras substâncias.^{32, 41-45}

Alguns autores citam três fatores como requisitos necessários para a formação dos pares iônicos³⁵:

(a) O cátion e o ânion devem estar próximos o suficiente no espaço com uma camada de solvatação em comum;

(b) A energia associada com a sua atração eletrostática deve ser maior do que a energia térmica à temperatura ambiente disponível para separá-los;

(c) O cátion e o ânion devem permanecer associados por um tempo mais longo que o tempo necessário para o movimento térmico separar espécies não interativas e ser observado por uma técnica experimental.

A força eletrostática associada a essas interações é descrita pela Lei de Coulomb (Equação 1):

$$F = \frac{Kq_1q_2}{\epsilon r^2} \quad (1)$$

Onde, $K = 1/4\pi$, q_1 e q_2 são as cargas dos íons, r é a distância entre os íons e ϵ é a constante dielétrica do meio. Sendo assim, quanto menor a distância entre os íons, maior a força iônica entre eles. Dessa forma, o solvente tem papel fundamental

2. REVISÃO DA LITERATURA

devido a constante dielétrica do solvente ser inversamente proporcional a força eletrostática.

O Efeito Nuclear Overhauser (NOE) é uma ferramenta poderosa para evidenciar a proximidade dos pares iônicos dos LIs. Estudos utilizando experimentos de ^1H NOESY RMN de sais de 1,3-dialquilimidazólios indicaram o contato entre os pares iônicos através de interações de hidrogênio em solventes relativamente apolares, como clorofórmio, sugerindo que o par iônico é a principal forma estrutural destes sais.^{32, 42-44, 46-50} Em oposição, solventes com elevada constante dielétrica, como DMSO, demonstraram uma separação dos pares iônicos do LI em concentrações intermediárias.^{31-32, 47} Além disso, pelo menos no caso dos LIs, há também uma significativa transferência de carga do ânion para o cátion, reduzindo a carga total dos íons.^{35, 51}

Recentemente, Ludwig e colaboradores estudaram o equilíbrio entre as interações cátion-ânion (PIC) e íon-solvente (PISS) através de espectroscopia na região de infravermelho e cálculos teóricos de DFT.⁴⁸ Este grupo demonstrou que a concentração mínima necessária de água para ocorrer a separação do par iônico, neste caso, é de quatro moléculas de solvente para uma de soluto.⁴³

Segundo a literatura, a formação par iônico não é afetada pelo comprimento da cadeia alquílica do cátion, sugerindo que a coordenação dos ânions ocorre preferencialmente no anel imidazólio. No entanto, a associação é significativamente reduzida para LIs com cátions BMMI devido à troca do H2 por um grupo CH_3 , o qual está geralmente envolvido em ligações de H.^{35, 52} Associada às ligações de hidrogênio e outras interações intermoleculares mais fracas há uma direcionalidade, assim, acredita-se que estes fatores são os principais responsáveis pelas propriedades físico-químicas dos LIs. Nesse mesmo contexto, a natureza do ânion é capaz de afetar fortemente a formação de PIC. Ânions pequenos e com estruturas capazes de formar outras interações intermoleculares (ligação de hidrogênio, π stacking) geram maior estabilização do par iônico.³⁵ Estas interações intermoleculares não covalentes serão vistas mais detalhadamente a seguir.

Apesar da influência dos pares iônicos em reações que ocorrem em meio de LIs, há poucos relatos na literatura sobre este estudo. Um exemplo foi descrito para a hidrogenação de ciclohexeno catalisada por nanopartículas de irídio estabilizadas por LIs. Neste trabalho foi possível prever como a organização estrutural em pares iônicos afetou a seletividade da reação.¹⁸ Mais interessante ainda, os efeitos do

2. REVISÃO DA LITERATURA

pareamento de íons foram a chave para a transferência de informação quiral na reação de hidrogenação de cetonas.⁵³

2.1.2 Efeito da Presença de Água nas Propriedades dos LIs

Várias propriedades dos LIs (densidade, viscosidade, polaridade ou condutividade) podem ser drasticamente alteradas pela presença de pequenas quantidades de outras substâncias, e isso pode levar a modificações significativas na taxa e seletividade de reações químicas realizadas nesse meio. A água é um dos tipos mais comuns de impurezas encontradas nos líquidos iônicos, pois muitos tendem a ser fortemente higroscópicos. Soluções aquosas de líquidos iônicos se tornaram objeto de estudo de inúmeras possíveis aplicações, o que tem motivado um número significativo de estudos teóricos e experimentais neste sentido.⁵⁴

Recentemente, uma forte ligação de hidrogênio entre a água e LIs foi reportada. Por meio dela, foi gerado um sistema de confinamento da molécula de H₂O.⁵⁵ À temperatura ambiente, o nanoconfinamento da água em LIs é bastante sensível a interações intermoleculares, as quais são controladas pela força repulsiva entre o cátion BMI e a água.⁵⁶ Dessa forma, as aplicações dos LIs podem ser expandidas através da adição de um cossolvente como a água. Por exemplo, algumas proteínas insolúveis em LIs podem ser solubilizadas e estabilizadas em soluções aquosas através das interações de H.⁵⁷

A princípio, distinguir a água confinada em LIs da água livre é muito difícil experimentalmente. O primeiro estudo experimental para verificar a presença de moléculas de água confinadas em LI, fez o uso de espalhamento de Raios X a baixo ângulo e espalhamento de nêutrons a baixo ângulo.⁵⁸ Observaram a influência da temperatura e da concentração na formação de um complexo entre RMI·NO₃ (R = etil ou butil) e D₂O confinado. Em 2015 Shimizu e colaboradores publicaram um estudo sobre as propriedades da água confinada em LIs. Através de análises de RMN de ¹H, observaram dois sinais relativos a essa molécula, indicando a presença de dois estados de água confinada (H₂O e HOD), também sugerindo a presença da espécie D₂O no sistema.⁵⁹ Em outro trabalho, a entalpia da interação de H entre H₂O e LI foi medida entre 8 - 13 kJ.mol⁻¹, que devido ao aumento da basicidade do átomo de oxigênio causada pela forte ligação de H, pode afetar a reatividade de alguns solutos em LIs.⁶⁰

2. REVISÃO DA LITERATURA

A presença de PIC tem sido observada mesmo depois da adição de pequenas quantidades de água, além da existência de diferentes estados moleculares da H₂O interagindo principalmente com o ânion. As moléculas de água podem alterar a conformação da cadeia lateral do cátion em LIs formando redes de ligação de H com os ânions, podendo deslocar a posição desse íon negativo. Por outro lado, LIs dissolvidos em uma grande quantidade de água se comportam de forma diferente. Estudos termodinâmicos e de RMN de alguns LIs mostram o PISS em concentrações pequenas.⁶¹

A importância da interação entre a água e LIs tem recebido maior reconhecimento, levando em consideração o fato dos LIs serem higroscópicos e absorverem uma quantidade significativa de água a partir da atmosfera.⁶² Cammarata e colaboradores investigaram o estado molecular da água em LIs através de espectroscopia na região do infravermelho, mostrando que a água presente está ligada ao ânion por ligação de H ou livre, dependendo da basicidade de ânion. Este mesmo trabalho, apresentou uma comparação entre BMI e BMMI, mostrando que o segundo é mais higroscópico que o primeiro, indicando que os prótons ácidos do anel imidazólio não desempenham um papel direto na absorção da água.⁶⁰ Ideia similar foi demonstrada por Albrecht e colaboradores, onde observaram que a natureza do ânion é o fator determinante da quantidade de água absorvida pelo LI. Além disso, quanto menor a cadeia lateral do cátion imidazólio, maior é a quantidade de água absorvida pelo LI, fato atribuído a sua menor lipofilicidade.⁶³

2.2 COMPOSTOS DEUTERADOS

A crescente demanda por compostos termicamente estáveis marcados com isótopos tem conduzido ao aumento do interesse em reações de troca H/D. Em meados da década de 90, houve um crescente interesse em catalisadores que ativam a ligação CH para uma possível troca isotópica devido ao uso destes materiais na espectrometria de massa. Esses compostos exibem geralmente mesmo comportamento de ionização e retenção em LCMS (Cromatografia Líquida Acoplada à Espectroscopia de Massas) que seus análogos hidrogenados, mas diferem na massa molecular, possibilitando uma determinação quantitativa. A partir de então,

2. REVISÃO DA LITERATURA

essa área de pesquisa não parou mais de crescer e aplicações variadas foram sendo descobertas ao longo dos anos.⁴

Atualmente compostos marcados com deutério além de serem utilizados como padrão interno na espectrometria de massa, auxiliam na elucidação de mecanismos de reação e teorias químicas.^{4, 8} Ao mesmo tempo, são de particular interesse para o desenvolvimento de dispositivos ópticos mais eficientes, tais como fibras ópticas poliméricas e materiais orgânicos para diodos emissores de luz.^{8, 64}

Encorajados pelos resultados de ensaios clínicos, empresas farmacêuticas vêm investigando a ideia de que a simples mudança de um átomo de hidrogênio por um isótopo mais pesado (deutério ou trítio) em um medicamento poderia criar uma droga mais eficiente. Em teoria, os medicamentos deuterados podem atuar de forma diferente no corpo, devido à possibilidade de ligações de hidrogênio mais forte ocorrer com o deutério do que com o hidrogênio, podendo afetar a velocidade com que a droga é absorvida.⁶

Outra aplicação importante de compostos deuterados são nos estudos da dinâmica molecular de proteínas. A marcação de moléculas com isótopos de H ou C, possibilita a elucidação da estrutura e propriedades proteicas, o que facilita o estudo dos sítios ativos e a interação com outras substâncias.⁶⁵ A mesma ideia pode ser estendida para outras biomoléculas, como demonstrado no trabalho de Lanman e colaboradores, no qual utilizaram a marcação isotópica com deutério em subunidades do HIV (*Human Immunodeficiency Virus*), tornando possível observar interações com determinadas moléculas.⁶⁶⁻⁶⁸

Para a síntese de moléculas deuteradas, é preferido cientificamente que a troca isotópica seja feita em compostos previamente preparados. Como consequência, o desenvolvimento de metodologias mais eficientes e seletivas de troca isotópica em centros de carbono é de grande interesse.

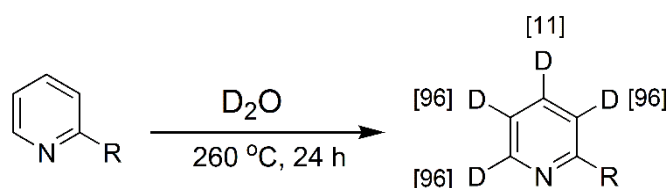
2.2.1 Reações de Deuteração

A obtenção de compostos orgânicos deuterados pode ser efetuada por meio da síntese a partir de precursores isotopicamente marcados ou através de reações de troca isotópica. A segunda opção é mais fácil e mais importante, uma vez que o deutério pode ser introduzido após a síntese da molécula.⁶⁹⁻⁷¹ Dentro dela, há duas classes de reações: (a) dependente do pH; (b) catalisada por metal.⁴

2. REVISÃO DA LITERATURA

A reação de troca H/D em centros de carbono dependente do pH é a mais antiga nesta área. Especificamente para H α carbonílicos, que serão estudados neste trabalho, do ponto de vista do mecanismo da reação, em geral, ocorre enolização catalisada por ácido ou base de Brønsted gerando os compostos deuterados. Muitas vezes outras etapas reacionais são necessárias para desativar o catalisador e encerrar a reação sem ocorrer o deslocamento do equilíbrio para o lado dos reagentes.⁴ Ela também pode ser efetuada sem a adição de ácido ou base, a qual é caracterizada pela ativação da ligação CH através do uso de D₂O, que devido seu equilíbrio pode agir como ácido ou base.

Outros substratos geralmente utilizados em reações de deuteração são os arenos⁷² e piridinas⁷³. Neste caso, além do uso de D₂O na metodologia de síntese, altas temperaturas (200° - 430°C) são necessárias para essas reações ocorrerem. Werstiuk e Ju foram um dos primeiros a relatar a incorporação de átomos de deutério em derivados da piridina sob temperaturas entre 200 e 260 °C em D₂O. A reação foi mais seletiva para as posições C3, C5 e C6, no entanto, foi possível observar a marcação isotópica parcial em todos os carbonos do anel, com porcentagens variando entre 11 e 96% (Esquema 3).⁷³



Esquema 3. Troca isotópica H/D em derivados piridínicos em D₂O.

A reação de deuteração de arenos é bastante comum na literatura. Para estas já foram obtidas altas porcentagens de incorporação de deutério (acima de 82%) logo nos primeiros testes.⁷²

Outro método é a adição de ácidos de Lewis ou Brønsted, como D₃PO₄, D₂SO₄, BF₃, AlCl₃ e MoCl₂, especialmente para alcenos cíclicos e piridinas como substratos, essas reações podem ocorrer em temperaturas bem inferiores das anteriormente citadas.⁴ Além disso, a catálise ácida pode estar associada com a utilização de irradiação na região de micro-ondas, apresentando tempos de reação mais curtos.⁷⁴

2. REVISÃO DA LITERATURA

Por fim, mas ainda na categoria dependente do pH, há a catálise básica. Esta é utilizada especialmente para cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos, ésteres e outros substratos com H ácidos como aminas e alcinos, geralmente usa-se bases fortes, como KOH, NaOH e butil-lítio em D₂O ou CD₃OD como solvente.⁴ Visto que a incorporação de deutério é mais difícil de ser obtida em solventes apróticos, como CDCl₃, que em solventes polares próticos, parcialmente devido à limitada basicidade neste meio.⁷⁵ O CDCl₃ é conhecido como solvente inerte a trocas isotópicas. Por outro lado, o uso deste como fonte de deutério seria favorável para o deuteração de substratos sensíveis e/ou menos solúveis em D₂O.⁶⁹ Como o presente trabalho trata da deuteração de cetonas e alcinos, foi dada uma maior atenção aos trabalhos envolvendo estes grupos de moléculas.

Eames e colaboradores demonstraram a deuteração de C α carbonílicos, utilizando NaH e CD₃OD em ácidos carboxílicos e ésteres, obtendo incorporações de deutério acima de 44%.⁷⁶

Berthelette e colaboradores apresentaram a deuteração do C α em aril cetonas com o uso de amina terciária (triethylamina) e DBU (diazabicycloundeceno) à temperatura ambiente. Demonstraram que a eficiência da taxa de troca foi fortemente dependente da base, do substrato e do solvente. Obtiveram deuterações na faixa de 80-99%, porém observaram problemas de degradação de algumas cetonas.⁷⁷

Um dos trabalhos mais significativos sobre deuteração de cetonas foi publicado por Mioskowski e colaboradores. Utilizando TBD (triazabicyclodeceno) como catalisador e CDCl₃ como solvente, obtiveram incorporações de deutério entre 21 e 98%. Além disso, demonstraram a importância da estrutura do catalisador na reação. Após testes com inúmeros catalisadores, observaram que a atuação destes como base neutra foi primordial para o sucesso da reação.⁶⁹

A formação de alcenos deutерados a partir de alcinos é mais comumente demonstrada do que a deuteração de alcinos terminais. Neste sentido, as condições reacionais utilizadas nos trabalhos mais significativos podem ser vistas na Figura 4.^{69, 78-79} Mais uma vez, destaca-se o trabalho do Mioskowski e colaboradores, que utilizou CDCl₃ na incorporação de deutério em alcinos, sendo o único trabalho encontrado com este solvente.

2. REVISÃO DA LITERATURA

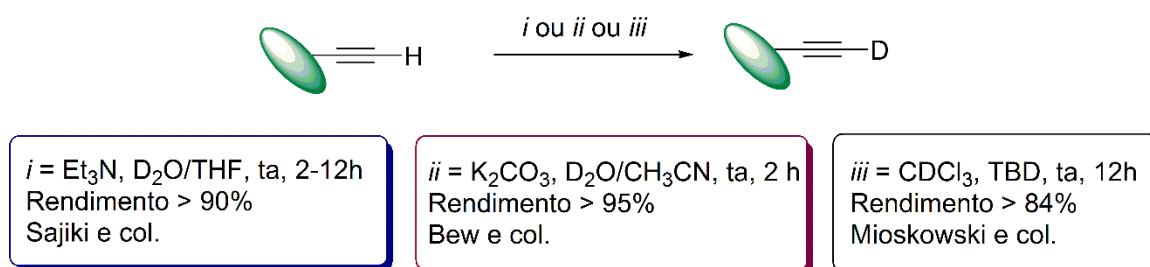


Figura 4. Procedimentos para deuteração de alcinos descritos na literatura.

Em relação a classe de troca isotópica catalisada por metal, já foram descritos numerosos métodos baseados em catálise homogênea ou heterogênea, especialmente para arenos e alcenos.⁸ Dentre os catalisadores metálicos mais utilizados destacam-se: Ir,⁹⁻¹⁰ Pd,¹¹ Pt,¹² Rh,⁸⁰ Re,⁸¹ Cr,⁸² Ru^{3, 8} ou a forma oxidada de metais como PtO₂.^{2, 5, 83} Além disso, o gás D₂ pode ser usado para deuterar e identificar moléculas orgânicas análogas através da hidrogenação de olefinas, acetilenos, cianetos e etc. Neste caso, D₂O tem sido estudada extensivamente como um precursor para o gás D₂, uma vez que não é tão caro e é uma fonte mais prontamente disponível de D. Além disso, D₂O é o solvente mais comumente utilizado para este tipo de reação, mesmo na catálise metálica.⁷

Em relação à catálise metálica, alguns trabalhos podem ser citados, os quais demonstram o crescimento do uso de Ru na deuteração de compostos.⁸⁴ Em 2014 Rousseau e colaboradores publicaram um importante artigo sobre a deuteração regioseletiva de 22 azo compostos (piridinas, quinolinas, indóis e aminas) usando nanopartículas de rutênio suportadas em PVP (polivinilpirrolidona). Nesse trabalho obtiveram entre 40 e 99% de incorporação de deutério com 1-2 bar de D₂, THF em temperaturas entre 20 e 55 °C.⁸ No mesmo ano, Chen e colaboradores demonstraram a deuteração de derivados de anilina usando complexo de Ru em D₂O, 16 horas a 100 °C, obtendo resultados acima de 90% de incorporação de deutério.³

Esses estudos relatam que reações de troca isotópica H/D em compostos ácidos próticos necessitam condições agressivas que, muitas vezes, não são compatíveis com os grupos funcionais sensíveis presentes nas moléculas, ou são elevadamente caras quando catalisadas por nanopartículas metálicas. Esse é um dos maiores diferenciais deste trabalho, pois alto nível de incorporação de deutério é relatado em reações catalisadas por LIs, em solução de CDCl₃ à temperatura

2. REVISÃO DA LITERATURA

ambiente. Dentro do que se conhece na literatura não há outros relatos do uso de sais de imidazólios como único catalisador em reação de deuteração.

2.2.2 Deuteração dos Líquidos Iônicos

Conhecidamente, a posição C2 do anel imidazólio é facilmente desprotonada (pKa próximo a 24¹⁷) com o uso de bases relativamente fracas, podendo gerar carbeno ou sofrer trocas H/D, demonstrando que o LI não se comporta de maneira inerte nas reações.⁸⁵⁻⁸⁸ A troca H/D da posição C2 do anel imidazólio já foi relatada inúmeras vezes sob condições como: adição de bases,^{47, 89-90} uso de ácidos de Lewis⁹¹ ou complexos metálicos.⁹²

Lin e colaboradores demonstraram que o aumento da cadeia lateral do cátion imidazólio leva ao acréscimo na velocidade de troca isotópica e que esta deuteração não pode ser observada para todos os LIs, pois depende diretamente do ânion do sal. A deuteração, neste caso, só ocorreu com o brometo como contra íon, devido a sua capacidade de interagir com o H2 do anel imidazólio e aumentar a densidade eletrônica da posição C2, assim, facilitando a entrada de um átomo de deutério a partir de um solvente prótico.⁹³

A importância de líquidos iônicos deutерados está relacionada ao seu uso como solvente para análises de espectroscopia de RMN ou uso em estudos de mecanismos de reações catalisadas por LIs.⁸⁷ No entanto, há poucas pesquisas na literatura que mostraram a troca H/D no anel imidazólio, em que a posição C2 está substituída por um grupo metila. Acredita-se que o LI se torna mais inerte e menos propício a esse tipo de reação. Estudos usando D₂O, na presença de NaOD (75 ° C, 0,6 - 23 h) já foram publicados por nosso grupo de pesquisa.¹⁸ Outra investigação envolvendo a deuteração de LIs foi realizada por Handy e Okell. Neste estudo, foram empregadas bases intermediárias (trietilamina) e fortes (KOH) e uma pequena taxa de troca H/D na posição C2-CH₃ foi observada.¹⁹

2.3 CAPTURA DE CO₂

O CO₂ é considerado a fonte de carbono renovável mais abundante na natureza atualmente, visto que é o principal produto da combustão de combustíveis fósseis utilizados como fonte de energia. A solubilização de CO₂ e posterior reuso químico tem sido foco de diversas pesquisas.⁹⁴⁻⁹⁶

2. REVISÃO DA LITERATURA

Industrialmente a captura de CO₂ pós combustão ocorre principalmente através de soluções aquosas de aminas (30% em peso), como a monoetanolamina (MEA) e a metildietanolamina (MDEA), onde o CO₂ é capturado via reação química. Este processo é atraente devido ao baixo custo do solvente, alta reatividade e uma capacidade de absorção de 1 mol de CO₂ por 2 mol de solvente. Apesar de serem eficazes, existem sérios inconvenientes intrinsecamente ligados a estes solventes, como alta energia requerida para o processo, corrosão das tubulações e consequente aumento nos custos produtivos.^{15, 97} Em vista disso, os líquidos iônicos têm sido amplamente investigados como uma alternativa mais limpa e de fácil reciclagem do que os solventes tradicionais para o processo de captura de CO₂.^{15, 98-100}

2.3.1 Líquidos Iônicos na Captura de CO₂

Brennecke e colaboradores foram os primeiros a avaliar a solubilidade do dióxido de carbono em LIs e observaram uma fração molar de solubilização de 0,72 em BMI·PF₆ a 40 °C e 93 bar.¹⁰¹ A partir disso, inúmeras investigações têm demonstrado a possibilidade de sorção de CO₂ em LIs, sendo que uma série de fatores podem influenciar a solubilidade desse gás, tais como: volume livre, o tamanho do contra-íon, pressão, temperatura, mecanismo de captura e, principalmente, mudanças estruturais no par iônico e na força das interações cátion-ânion.^{98, 102-104}

Outro marco importante nessa área de pesquisa foi desenvolvido por Davis e colaboradores. Eles foram o primeiro grupo a relatar a aplicação de líquidos iônicos funcionalizados (TSIL - Task Specific Ionic Liquid) na captura química de CO₂.¹⁰⁵ Mais tarde, uma série de LIs básicos foram utilizados na solubilização de dióxido de carbono levando a uma sorção máxima de 2,04 mols de CO₂/mol de LI, ambos sugerindo formação de carbamatos proveniente da reação entre CO₂ e os ânions empregados.¹⁰⁶⁻¹⁰⁷ Recentemente, Wang e colaboradores demonstraram uma capacidade de sorção de até 1,6 mol de CO₂/mol de LI a 20 °C e 1 atm de CO₂. Neste estudo, os autores utilizaram sais com ânions piridíneos funcionalizados e relataram elevada capacidade de reciclagem.¹⁰⁸

Várias teorias para o mecanismo de absorção de CO₂ em LIs já foram propostas. Acredita-se que LIs convencionais apresentam mecanismos físicos de

2. REVISÃO DA LITERATURA

captura. Essa fisissorção ocorre nos espaços vazios do LI, que apresenta uma estrutura organizada pelas forças de Coulomb e ligações de hidrogênio. Com a adição de CO₂, os ânions são ligeiramente rearranjados de modo a formar espaços vazios maiores e o CO₂ se difunde no interior desse volume livre sem que haja uma perturbação dos íons.^{36, 102} Alguns autores relatam que a solubilidade de CO₂ em LIs é controlada principalmente pela natureza do ânion, visto que em geral o CO₂ se localiza mais próximo da espécie negativa.¹⁰⁹⁻¹¹⁰ No entanto, interações fortes entre o cátion imidazólio e o CO₂ também já foram evidenciadas experimental e computacionalmente para os ânions BF₄ e PF₆. Neste caso, a estrutura do LI sofre pequenas alterações com solvatação de CO₂ sem destruir a rede de pares de íons em contato, sugerindo que esta estruturação esteja controlando a solubilização do gás.^{104, 111}

Há ainda a teoria sobre o mecanismo de captura de CO₂ em LI funcionalizados via quimissorção. Uma interação tipo de ácido-base de Lewis é sugerida onde o ânion atua como base e o dióxido de carbono como ácido. Neste caso, espera-se a formação de carbamatos, quando há aminas na estrutura do LI, ou ainda carbenos quando se tem carboxilatos como ânions dos LIs.³⁶ Uma vez que a solubilidade e a seletividade do CO₂ podem ser ajustadas adaptando as estruturas do cátion e do ânion, a seleção do par iônico adequado e das condições de reação corretas são de extrema importância para o sucesso na dissolução de CO₂.

Embora esses solventes pareçam promissores, eles ainda possuem limitações importantes, incluindo altos custos de fabricação e problemas de viscosidade. Recentemente, pesquisas vêm sendo realizadas para investigar a mistura de líquidos iônicos com outros solventes, tais como água e aminas. Yang e colaboradores mostraram a vantagem de adicionar LIs, como BMI·BF₄, a uma solução aquosa de amina. Neste estudo os autores observaram que uma mistura entre MEA (30% em peso), BMI·BF₄ (40% em peso) e H₂O (30% em peso) apresentou uma economia de energia de 37% em comparação com uma solução aquosa de amina padrão.¹¹² Sabendo da dificuldade em se obter líquidos iônicos totalmente secos, o estudo de soluções aquosas de LIs é muito importante. Embora a solubilidade do CO₂ em água seja bem conhecida, sua contribuição para a solubilidade deste gás em LIs hidratados ainda foi pouco estudada.^{15, 108, 113-114} O presente trabalho se destaca neste ponto, onde um mecanismo via ativação das

2. REVISÃO DA LITERATURA

moléculas de água pelo LII gera uma capacidade de sorção multimolar, superior às descritas na literatura.

2.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é atualmente a técnica mais importante para a elucidação estrutural de moléculas orgânicas. Além disso, a RMN pode ser empregada em diversos estudos, tais como: conformação, dinâmica molecular, cinética e mecanismo de reações, formação de pares iônicos ou interações entre moléculas, difusão, entre outros. Neste contexto, alguns experimentos utilizados neste trabalho serão abordados com mais detalhes.

2.4.1 Efeito NOE e Aplicação na Observação de Pares Iônicos.

O Efeito Nuclear Overhauser (NOE) é muito usado para estudar a estrutura local de líquidos iônicos em solução, sendo capaz de sondar as interações inter-iônicas, facilitando a compreensão da dinâmica dos pares iônicos. O NOE reflete a relaxação cruzada entre dois spins nucleares, *A* e *B*, causada pela transferência de magnetização através do espaço via acoplamento dos seus momentos de dipolo magnéticos. A intensidade (*I*) do sinal é proporcional ao inverso da sexta potência da distância entre os átomos (*r*) ($I \approx 1 / r^6$). Assim, a faixa de observação é tipicamente abaixo 5 Å para o valor de *r*, mas já sabe-se que pode também ser observado em longo alcance. Os métodos de RMN baseados no efeito NOE são comumente utilizados para determinar a estrutura espacial de moléculas orgânicas, como os experimentos de NOE homonucleares ou os experimentos de NOE heteronucleares. A detecção de correlações de NOE em experimentos de RMN bidimensionais (NOESY ou HOESY) implica que os dois núcleos estão espacialmente próximos.¹¹⁵⁻

117

A espectroscopia de RMN bidimensional é, sem dúvida, considerada uma técnica importante de obtenção das informações estruturais das moléculas, especialmente para líquidos iônicos. A primeira evidência, através da RMN, da presença de contatos intermoleculares entre anéis de imidazólios foi relatada no estudo do EMI·AlCl₄ (tetracloroaluminato de 1-etil-3-metilimidazólio). Assim, espectros onde foram observadas correlações devido ao NOE entre hidrogênios do cátions intra e intermoleculares foram registrados.¹¹⁸

2. REVISÃO DA LITERATURA

As distâncias cátion-cátion para BMI·BF₄ e BMMI·BF₄ foram estimadas por Mele e colaboradores por análise dos dados 2D ¹H-¹H NOESY. Nesse trabalho, foi possível observar que a presença do ânion mais volumoso (NTf₂⁻) aumentou as distâncias intermoleculares, e, com isso, não foram observadas correlações de NOE.¹¹⁹ Nosso grupo também é um dos precursores em demonstrar a formação de pares iônicos de LIs em solução através de ¹H,¹H NOESY. Foram observadas interações entre o cátion e o ânion para o LI tetrafenilborato de 1-ⁿbutil-3-imidazólio em CDCl₃.³² Mais recentemente, Gabl e colaboradores demonstraram que as correlações em experimentos bidimensionais de NOE são capazes de fornecer informações sobre interação das espécies iônicas muito além da primeira camada de coordenação, podendo haver prevalência de efeitos de longo alcance.¹¹⁷ Atualmente, inúmeros trabalhos já foram publicados, o que tem aumentado a aplicação destes experimentos de NOE na caracterização e estudo das propriedades dos LIs.¹²⁰

2.4.2 RMN de ²H e Efeito Isotópico no Deslocamento Químico

O deutério é o isótopo mais importante do hidrogênio, mas é pouco usado na espectroscopia de RMN por ter baixa abundância natural (0,0155%) e consequentemente pouca sensibilidade. Devido ao spin nuclear do ²H ser 1 (núcleo quadrupolar), os sinais do espectro de ²H são sempre mais alargados quando comparados ao ¹H. A multiplicidade do sinal também é afetada pelo spin nuclear, por isso, sinais de H vizinhos a deutérios tem maior multiplicidade quando comparados aos com vizinhos hidrogenados.

A presença de isótopos causa pequenas mudanças no deslocamento químico, as quais são úteis para estudos estruturais e de ligação, bem como para a atribuição dos sinais do espectro. O efeito isotópico no deslocamento químico pode ser primário ou secundário. A mudança direta no deslocamento químico de um átomo trocado por seu isótopo é conhecida como primária. Um exemplo seria o deslocamento químico do ¹H *versus* ²H. Já, quando a mudança no deslocamento químico de um átomo é causada pela presença de um isótopo em um dos átomos vizinhos, ela é conhecida como efeito isotópico secundário. Um exemplo seria a diferença de deslocamento químico do ¹³C ao trocar uma ligação C-H por C-D.^{75, 121-}

2. REVISÃO DA LITERATURA

A magnitude dos deslocamentos químicos de núcleos ligados aos isótopos depende da massa do isótopo. O deutério, apesar de ser quimicamente idêntico ao hidrogênio, tem uma massa atômica duas vezes maior. Deste modo, a ligação C-D possui uma energia de vibração mais baixa que a ligação C-H, devido sua maior massa reduzida, a qual é dependente da massa dos átomos envolvidos na ligação (Equação 2).

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

Onde μ é a massa reduzida, e m_1 e m_2 a massa dos átomos envolvidos na ligação. A frequência por sua vez depende da massa reduzida m , segundo a Equação 3. Logo, quanto maior a massa do átomo, menor a frequência de ligação.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (3)$$

Onde ν é a frequência e K a constante elástica. Por esse motivo, moléculas deuteradas podem apresentar deslocamento químico diferente das hidrogenadas.^{75, 122-123}

2.5 QUÍMICA COMPUTACIONAL

A química computacional pode ser dividida em clássica e quântica. Os métodos clássicos são aqueles em que os graus de liberdade dos elétrons são tratados de forma implícita na interação entre átomos, os quais são representados como partículas massivas pontuais carregadas ou não. Apesar da mecânica clássica descrever com sucesso inúmeros sistemas, em escalas microscópicas existem limitações dessa teoria. Ao passo que, a química computacional quântica utiliza estudos que regem o movimento das partículas e estabelece que conceitos como posição e momento quântico não podem ser determinadas com exatidão simultaneamente.

Os métodos quânticos consideram explicitamente os elétrons com graus de liberdade, e as forças que atuam sobre o sistema são calculadas em função dos potenciais envolvendo as variáveis eletrônicas. Este método tem como base a

2. REVISÃO DA LITERATURA

resolução da equação de Schrödinger (Equação 4), que define o comportamento de uma partícula a nível atômico.

$$H\Psi(R,r) = E\Psi(R,r) \quad (4)$$

Onde H é o operador Hamiltoniano, Ψ é a função de onda dependente das coordenadas eletrônicas (r) e nucleares (R), e E é a energia do sistema. O Hamiltoniano contém os termos de energia cinética dos elétrons, atração entre elétrons e núcleo, interação entre elétrons e interações intermoleculares. Resolver a equação de Schrödinger significa encontrar a função de onda (Ψ) associada a uma partícula que se move dentro de um campo de forças, podendo depender da posição (r) e do tempo (t). A resolução completa da equação Schrödinger levaria a todas as propriedades de uma partícula, átomo ou molécula. No entanto, soluções exatas para a equação de Schrödinger puderam ser obtidas somente para sistemas monoelétrônicos. Devido a esta dificuldade, pesquisadores têm trabalhado para desenvolver metodologias para obter soluções aproximadas desta equação.¹²⁴⁻¹²⁶

Os cálculos de estrutura eletrônica (métodos quânticos) podem ser divididos em: semi-empíricos e *ab initio*. Os métodos semi-empíricos usam parâmetros derivados de dados experimentais para efetuar os cálculos, desta forma, são mais rápidos que o segundo método. O método *ab initio* é derivado diretamente de princípios teóricos, as aproximações são somente matemáticas, baseados nas leis da mecânica quântica e por isso são mais demorados, porém mais precisos que o anteriormente citado. Existe ainda uma classe de métodos de cálculo de estrutura eletrônica, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT - *Density Functional Theory*), no qual a energia total é expressa em termos de função de onda da densidade eletrônica total.^{124, 126-127}

2.5.1 Cálculos Teóricos de DFT

A grandeza fundamental no cálculo de DFT é a densidade eletrônica, que descreve a distribuição de carga em uma molécula. A Teoria do Funcional de Densidade foi proposta em 1964 por Walter Kohn e Pierre Hohenberg. Eles apresentam uma reformulação da mecânica quântica, baseada na aproximação de Fermi, que não utiliza funções de onda, mas sim funcionais de densidade eletrônica

2. REVISÃO DA LITERATURA

de sistemas nucleares. A densidade eletrônica é normalmente representada por $\rho(r)$, e define a probabilidade de encontrarmos um elétron em determinado ponto do espaço. Por este formalismo, a solução da equação de Schrödinger de N elétrons e $3N$ coordenadas independentes para a função de onda (excluindo-se o spin) pode ser resolvida como um problema em 3 dimensões, em que o objeto de fundamentação reside na densidade eletrônica total do sistema. Assim, a energia para o estado fundamental é o mínimo para o funcional de densidade.¹²⁴⁻¹²⁶

A grande vantagem do método do funcional de densidade sobre outros métodos *ab initio*, como o método Hartree-Fock, está no ganho em custo computacional e de memória. Dentro do DFT, o método funcional mais utilizado, ao longo dos últimos anos, é o funcional triparmetrizado do tipo Becke, chamado B3LYP (Lee, Yang e Parr). A teoria B3LYP considera as aproximações para correlações eletrônicas, que resulta no ganho computacional anteriormente descrito. Deste modo, este método tem sido utilizado no estudo de grandes sistemas moleculares, descrevendo de forma realista sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos e semicondutores.¹²⁵ Mais recentemente, foi descrito um novo método com melhora no desempenho de cálculos para interações entre sistemas ligados e não ligados. O funcional ω B97X-D inclui nos cálculos dados empíricos de forças dispersivas átomo-átomo, obtendo resultado satisfatório para parâmetros cinéticos, termoquímicos e interações intermoleculares (não covalentes).¹²⁸

Junto ao método, emprega-se o conjunto de funções de base, que são usadas para descrever a forma dos orbitais de um átomo. Na prática, a escolha das funções de base e do método são determinados por um balanço entre precisão dos resultados e custo computacional (tempo e memória). Nesse trabalho foi usada a função de base spaug-cc-pVTZ, já utilizada anteriormente para líquidos iônicos¹²⁹. Em líquidos iônicos, o cálculo da energia de interação requer a contabilização de interações tais como a interação de Coulomb, ligação de hidrogênio e interações π - π , sendo esse um dos conjuntos de bases mais apropriados para este caso.^{24, 130}

2.6 INTERAÇÕES INTERMOLECULARES

A estrutura de sistemas moleculares complexos é influenciada por uma variedade de contribuições, tais como, interações não covalentes inter ou

2. REVISÃO DA LITERATURA

intramoleculares. Dentre estas, especialmente para LILs, destacam-se duas interações diferentes: ligação de hidrogênio e interações do sistema π .¹³¹⁻¹³²

2.6.1 Ligação de Hidrogênio

A primeira definição de ligação de hidrogênio citada na literatura considerava qualquer átomo de H que se situava entre dois elementos eletronegativos, como O ou N.¹³³ Nos últimos anos, uma compreensão mais ampla e sofisticada da ligação H vem sendo citada, a qual reconhece que a caracterização eletrônica da ligação H é complexa. Atualmente, relata-se que o aceptor da ligação de H (Y) não necessita ser uma base tradicional que contribui com pares de elétrons. Pode ser uma região do sistema onde há um acúmulo de densidade eletrônica, tais como: uma ligação rica em elétrons, um metal, um sistema aromático ou um carbeno.^{131, 134} Uma definição geral e útil proposta por Steiner estabelece que uma ligação de H é uma interação do tipo X-H...Y, onde X-H atua como um doador de hidrogênios para Y (receptor).¹³³

Resultados gerados por cálculos de orbitais moleculares, usando métodos *ab initio* ou semi-empíricos, foram capazes de quantificar a energia das ligações de hidrogênio.^{131, 135} Os resultados fornecidos por estes estudos estimam que os valores de energia variam entre -0,2 a -40 kcal·mol⁻¹. Utilizando estes dados, Jeffrey classificou os tipos de ligação de H de acordo com algumas características principais (Tabela 1).^{133, 136}

Tabela 1. Critério de classificação para ligação de H.

	Forte	Moderada	Fraca
H...Y (Å)	1,2-1,5	1,5-2,2	>2,2
Ângulo de ligação X H...Y (°)	170-180	>130	>90
Energia da ligação (kcal·mol ⁻¹)	15-40	4-15	<4

(Tabela adaptada da referência ¹³¹)

Interações de H são bem conhecidas do ponto de vista bioquímico, pois são responsáveis pela estabilidade da dupla hélice do DNA e pela estrutura de proteínas.¹³⁵ O conceito da ligação de H pode ser estendido para LILs, no qual o doador e aceptor de H são espécies carregadas, geralmente, o cátion é o doador de H e o ânion o aceptor (CH...A). Além disso, desempenham um papel crucial em

2. REVISÃO DA LITERATURA

muitos destes sais, especialmente em suas aplicações, como por exemplo na dissolução da biopolímeros. Muitas reações podem ser influenciadas pela presença de uma ligação H, estabilizando um estado de transição, como ocorre em catálises enzimáticas.¹³⁷ Adicionalmente, a ligação de H é a principal ferramenta utilizada para controlar a agregação supramolecular, a automontagem de moléculas biológicas, e a formação de estruturas de cristais líquidos na engenharia de materiais.¹³¹

2.6.2 Interações π - π

Interações entre os sistemas π (π stacking) são conhecidas por controlarem o empacotamento de moléculas aromáticas em cristais, atuar em sistemas do tipo *guest-host*, e ser usadas em nanodispositivos orgânicos.^{131-132, 138}

O protótipo do sistema π - π é o benzeno. Para esta molécula, existem três sistemas estruturais (Figura 5): (a) a *configuração em paralelo* é caracterizada pelos anéis posicionados paralelamente; (b) a *forma T* tem um benzeno apontado para o centro de outro benzeno que está localizado em plano perpendicular; (c) na *configuração em paralelo deslocado* os anéis apresentam-se parcialmente deslocados.¹³⁸⁻¹³⁹ Nestas disposições existe uma densidade eletrônica parcial negativa acima e abaixo do plano do anel e uma carga parcial positiva na periferia dos anéis. Esta distribuição de carga favorece as interações na forma de T e em anais paralelos deslocados, sendo menos favorecida a estrutura em paralelo. No entanto, se a polaridade de um dos anéis é invertida, como com a fluoretação do anel benzênico, a *estrutura paralela invertida* se torna a mais favorecida (d).¹³⁸

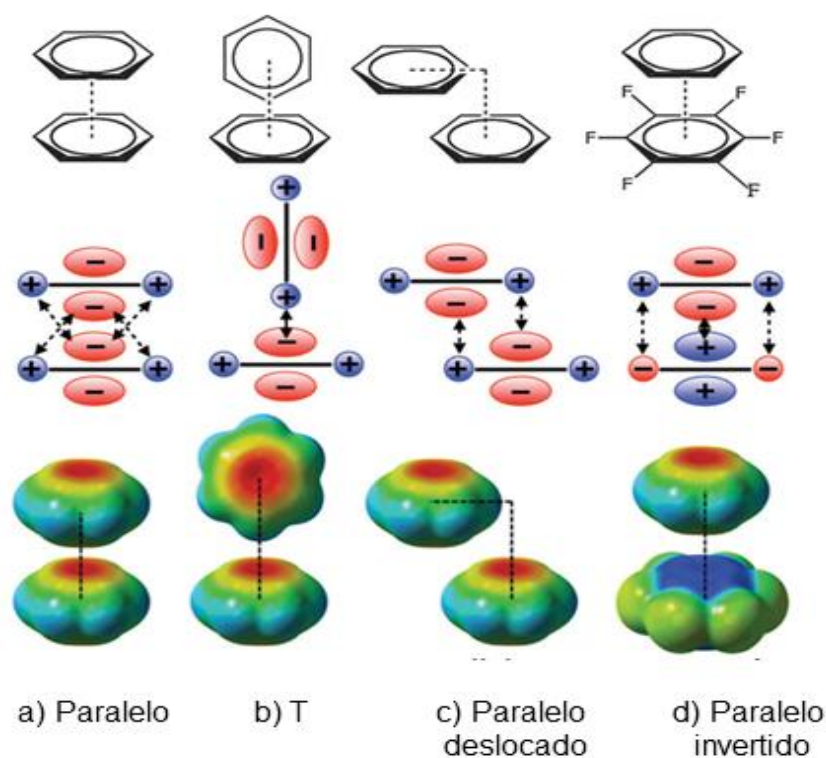


Figura 5. Possíveis estruturas de interações π - π (figura adaptada da referência ¹³⁸).

Em 1993, a cristalografia de Raios X de sais de 1-metilimidazólio revelou a possibilidade de interações cátion-cátion através de interações π stacking. Mais tarde, pequenas distâncias entre hidrogênios de anéis imidazólios foram observadas por RMN.¹¹⁹ Além disso, simulações de dinâmica molecular (SDM) e cálculos *ab initio* demonstraram a possibilidade de uma forte interação entre anéis imidazólios vizinhos.¹⁴⁰ Similar ao benzeno, as possíveis formas de combinação entre os anéis imidazólios (π^+ - π^+) são: (a) empilhamento anti-paralelo; (b) empilhados em paralelo; (c) empilhados girados; (d) em forma de T e (e) paralelo descolado (Figura 6).¹³⁸

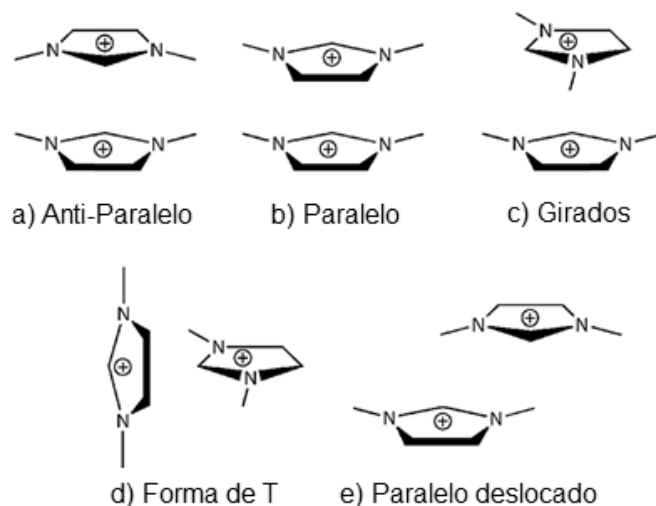


Figura 6. Possíveis arranjos dos anéis imidazólios em LIs (figura adaptada da referência ¹³⁸).

2.7 CINÉTICA DE REAÇÕES

O principal objetivo de um estudo cinético é a determinação de uma equação algébrica para a taxa da reação, que seja capaz de descrever o sistema em qualquer momento. A representação das leis de velocidades de reações se dá pela resolução de equações diferenciais, que demonstram a concentração de qualquer espécie presente no sistema reacional em qualquer instante posterior ao início da reação. As leis de velocidades também proporcionam a compreensão sobre as etapas elementares da reação, bem como o mecanismo reacional. Em alguns casos a lei da velocidade pode ser determinada empiricamente correlacionando dados experimentais.

A velocidade instantânea é definida como a relação do consumo de uma espécie, reagente (R) e formação de um produto (P) em função do tempo e pode ser generalizada pela Equação 5:

$$\frac{d[P]}{dt} = - \frac{d[R]}{dt} \quad (5)$$

A velocidade da reação (Eq. 6) é dependente da concentração dos reagentes ($[A][B]$) e da constante de velocidade (k), a qual depende da temperatura do sistema. Para uma reação $aA + bB \rightarrow cC + dD$, temos a lei da velocidade representada por: ¹⁴¹⁻¹⁴⁴

$$v = k[A]^m[B]^n \quad (6)$$

2.7.1 Ordem de Reação e Métodos de Cálculos de Ordem

Os principais métodos utilizados para a estimativa da ordem parcial da reação (considerando cada reagente separadamente) em relação à concentração dos reagentes a partir de dados experimentais são demonstrados a seguir. Todos os métodos partem da equação 7.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a \quad (7)$$

Cada método será representado separadamente, mas sabe-se que na prática para a determinação da lei de velocidade de uma reação, vários métodos podem ser utilizados concomitantemente.¹⁴²⁻¹⁴³

2.7.1.1 Método das velocidades iniciais

No método das velocidades iniciais a velocidade é medida no início da reação (normalmente em conversão de cerca de até 5%) para diferentes concentrações iniciais dos reagentes. Aliado ao método diferencial, que se baseia na aplicação do logaritmo em ambos os lados da Equação 7, gera uma equação da reta resultante (Eq. 8). A ordem da reação é obtida pelo cálculo da inclinação da reta do gráfico de logaritmo $\ln\left(-\frac{d[A]}{dt}\right)$ em função de $\ln[A]$, sendo que o coeficiente angular (a) expressa a ordem da reação (Figura 8). Esta abordagem apresenta vantagens sobre outras, pois permite ordens fracionárias de velocidade.¹⁴¹⁻¹⁴³

$$\ln\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = \ln(k) + a \ln[A] \quad (8)$$

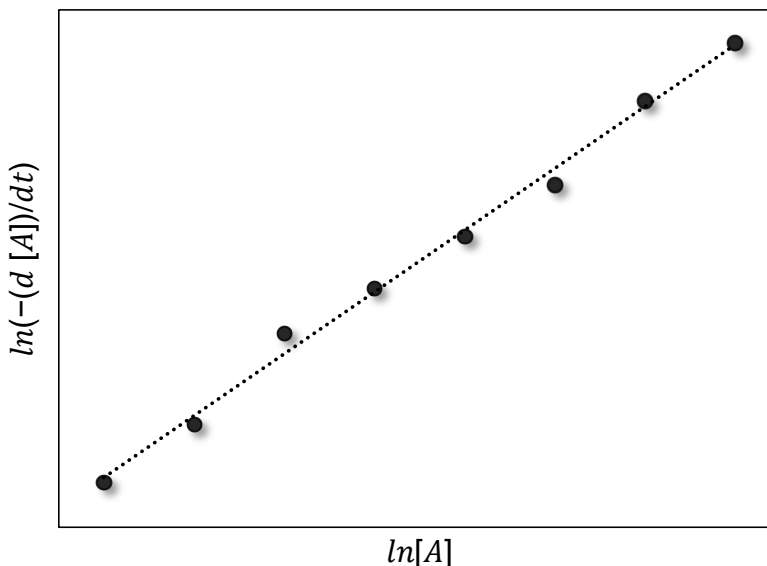


Figura 7. Exemplo de gráfico para determinação da ordem de reação usando o método das velocidades iniciais.

2.7.1.2 Método do isolamento

Este método é utilizado para simplificar a lei da velocidade. Neste caso, as concentrações de todos os reagentes, exceto um deles, estão em excesso. Então, para se determinar a ordem em relação a um reagente, realiza-se uma sequência de experimentos que se diferenciam apenas pela concentração de um único reagente (A). Admite-se um excesso de B no sistema, considerando que este reagente tenha uma concentração constante durante toda a reação e assim a Equação 7 se torna:

$$v = k'[A] \quad k' = k[B]_0 \quad (9)$$

Assume-se, nesse caso, que a lei de velocidade é de pseudoprimeira ordem. Este método, em geral, pode estar acoplado aos outros métodos, comumente aplicado juntamente com o método das velocidades iniciais.¹⁴³

2.7.1.3 Método Integral

Nesse método procura-se verificar se a variação da concentração de um dos reagentes ou produtos segue uma cinética de ordem definida por número inteiro. Neste caso, a Equação 7 é integrada, conforme a dependência com as

2. REVISÃO DA LITERATURA

concentrações dos reagentes. A confirmação da ordem da reação é dada pela comparação entre o perfil dos dados experimentais e o gráfico da reta oriundo da integração das equações.

Assim integrando a Equação 7, tem-se como resultado:

$$\ln[A] = \ln [A]_0 - kt \qquad [A] = [A]_0 e^{-kt} \qquad (10)$$

Onde $[A]_0$ é a concentração molar inicial do reagente A. Deste modo, se a plotarmos um gráfico $\ln[A]$ *versus* o tempo (t) e obtermos uma reta, a reação será de primeira ordem, em que k é o coeficiente angular (Figura 8b).

Se a velocidade da reação não depender da concentração de A, conforme visto no gráfico da $[A]$ *versus* tempo (Figura 8a), em que $[A]$ decai linearmente com o tempo, a ordem de reação é zero. O coeficiente angular com sinal trocado será o valor de k .

Por fim uma reação de segunda ordem, a Equação 7 se torna:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \qquad (11)$$

Integrando a equação tem-se:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \qquad (12)$$

Finalmente, plotando um gráfico $\frac{1}{[A]}$ *versus* tempo, tem-se uma reta em que o coeficiente angular é o valor de k (Figura 8c).¹⁴²⁻¹⁴³

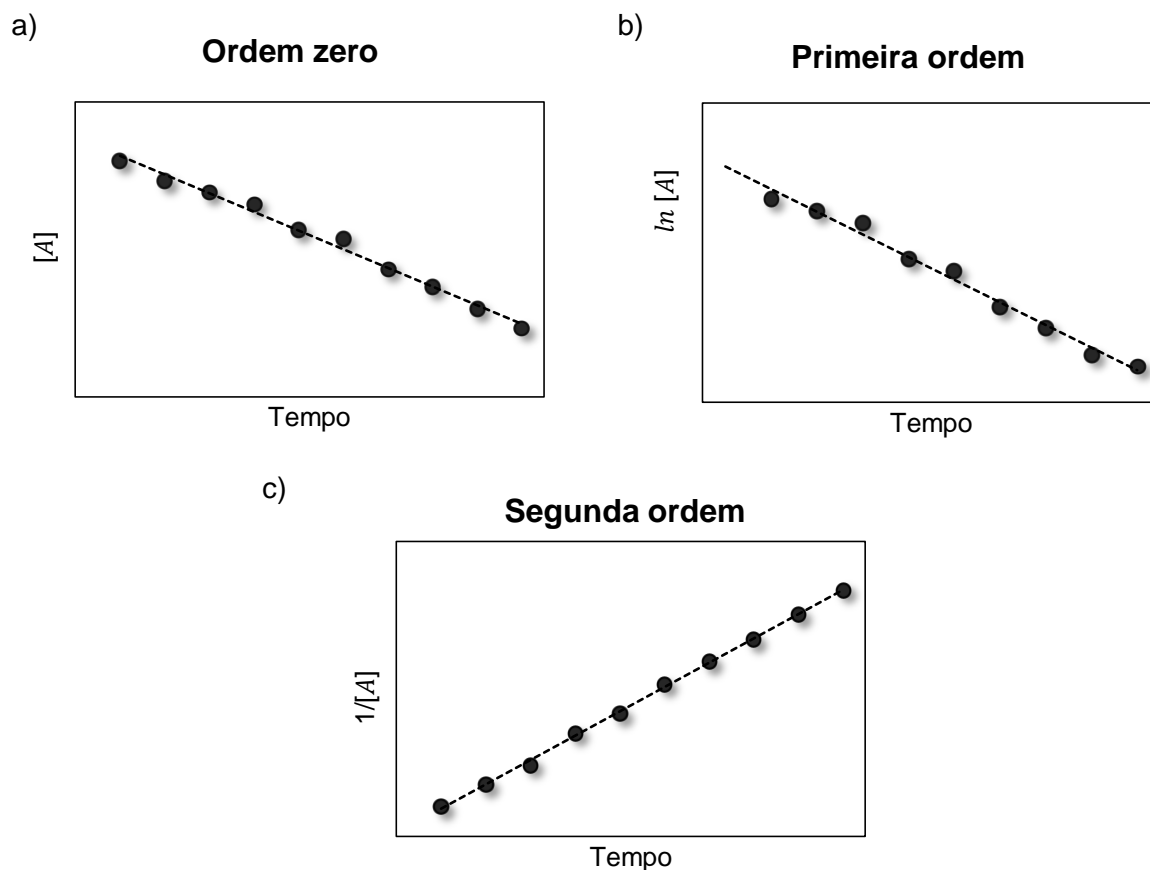


Figura 8. Gráficos para o método integral (a) ordem zero; (b) primeira ordem; (c) segunda ordem.

2.7.1.4 Reação na vizinhança do equilíbrio

Os métodos descritos anteriormente não levam em consideração a possibilidade da reação inversa. Mas na prática, pode ser investigada a variação da composição de um sistema nas vizinhanças do equilíbrio. Seja uma reação $A \rightleftharpoons B$, a velocidade de cada reação separadamente é dada por (Eq. 13):

$$v = k[A] \qquad v = k'[B] \qquad (13)$$

A concentração de A se reduz através da reação direta e aumenta com a reação inversa, logo a velocidade total em relação a A é dada por (Eq. 14):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B] \qquad (14)$$

2. REVISÃO DA LITERATURA

Se a concentração inicial de A for $[A]_0$ e a de B for nula, assume-se que $[A] + [B] = [A]_0$ em qualquer instante da reação. Deste modo, a Equação 14 se torna:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0 \quad (15)$$

Resolvendo a equação diferencial chega-se a (Eq. 16):

$$[A] = \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k' + k} [A]_0 \quad (16)$$

Quando $t \rightarrow \infty$ as concentrações das espécies atingem os valores do equilíbrio, e podem ser representadas pelas Equações 17.

$$[A]_{eq} = \frac{k'}{k' + k} [A]_0 \quad [B]_{eq} = [A]_0 - [A]_{eq} = \frac{k}{k' + k} [A]_0 \quad (17)$$

Neste caso, a constante de equilíbrio da reação pode ser expressa por:^{142, 145}

$$K = \frac{[A]_{eq}}{[B]_{eq}} = \frac{k}{k'} \quad k[A]_{eq} = k'[B]_{eq} \quad (18)$$

2.7.1.5 Reações elementares consecutivas

As reações vistas até agora podem ser chamadas de elementares, ou seja, ocorrem em uma etapa. Algumas reações ocorrem através da formação de intermediários, gerando uma sequência de reações elementares e por isso podem ser chamadas de reações elementares consecutivas (Figura 9).

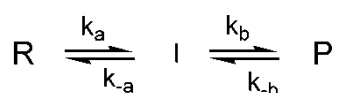


Figura 9. Esquema de reações elementares consecutivas

Para esse tipo de reação, a velocidade global da reação é dada pela etapa lenta representada pelo menor k , também conhecida como etapa determinante da

2. REVISÃO DA LITERATURA

velocidade da reação. Desde modo, a equação da velocidade deve levar em conta somente esta etapa.^{142, 144}

3 OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Investigar os efeitos resultantes do confinamento da água e do contato entre pares de íons em líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio em suas propriedades catalíticas em reações de deuteração e captura do dióxido de carbono.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a formação e estabilidade de pares iônicos de sais de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio em diferentes solventes, tais como: D₂O, DMSO-d₆, CD₃CN e CDCl₃.
- Analisar o efeito das moléculas de água na estrutura do líquido iônico contendo diferentes ânions com caráter básico na sua aplicação como catalisador.
- Avaliar a capacidade catalítica dos LIs em reações de troca isotópica H/D de alcinos e cetonas.
- Propor um mecanismo reacional e determinar a cinética nas reações de deuteração.
- Medir a solubilidade de CO₂ em soluções aquosas de LIs e estudar o mecanismo de sorção.
- Utilizar a técnica de RMN como principal ferramenta para a interpretação e comprovação dos resultados, tanto para explorar o efeito isotópico, quanto para a quantificação da solubilidade de CO₂.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

As análises de RMN foram obtidas nos seguintes espectrômetros: Bruker Avance III-HD 400; Bruker Avance I 400 e Varian MR400 equipados com probe BBO 5 mm com gradiente em z operando em 400 MHz para ^1H , e 100 MHz para ^{13}C ou Agilent 500 DD2 equipado com probe ONENMR 5 mm operando em 500 MHz para ^1H , e 125 MHz para ^{13}C . Todos os espectros foram obtidos na temperatura de 298 K. Os deslocamentos químicos foram referenciados em ppm com relação aos sinais dos solventes CDCl_3 (δ 7,26 no ^1H e 77,16 no ^{13}C), D_2O (δ 4,79 no ^1H), CD_3CN (δ 1,94 no ^1H e 118,26 no ^{13}C), CD_3OD (δ 4,87 no ^1H e 49,0 no ^{13}C), $\text{DMSO}-d_6$ (δ 2,50 no ^1H e 39,52 no ^{13}C). As abreviaturas correspondentes são: s (singleto), d (duplete), t (triplete), qua (quarteto), qui (quinteto), sex (sexteto), sep (septeto) e m (multiplete).

As análises de espectrometria de massa de alta resolução com ionização por *eletrospray* (ESI-HRMS), do modo positivo e negativo, foram realizadas utilizando um instrumento *Micromass Q-ToF micro*. As amostras foram injetadas através de uma seringa de 100 μL a uma taxa de fluxo de 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Condições de operação típicas: voltagem capilar de 2980 V; voltagem do cone de amostra de 30 V; voltagem do cone de extração de 3,0 V; temperatura do gás de dessolvatação de 60 $^\circ\text{C}$. N_2 foi usado como gás de dessolvatação e água deionizada ou CH_3CN grau HPLC como solvente das amostras.

Os termogramas foram obtidos em um instrumento Shimadzu TGA 50 H com rampa de aquecimento de 25 $^\circ\text{C}$ a 700 $^\circ\text{C}$ com uma taxa de 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

4.2.1 Líquidos Iônicos Halogenetos

Os sais de *cloreto e brometo de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio* (BMMI·Cl, BMMI·Br) e *cloreto de 1-ⁿbutil-3-metilimidazólio* (BMI·Cl) foram sintetizados de acordo com a literatura, obtendo o halogeneto correspondente.¹⁴⁶⁻¹⁵⁰ Em um balão foram adicionados o tolueno (80 mL), o alquilimidazólio correspondente (1 Eq, 120 mmol) e o alquilante (RX, R = Butano, X = Cl, Br, I) (1,2 Eq, 144 mmol). A mistura reacional foi aquecida até o refluxo e agitada por 48 horas sob atmosfera inerte. Depois de transcorrido o tempo reacional a mistura foi resfriada e o tolueno foi removido por separação de fases. O sólido restante foi lavado com éter etílico (4 x 20 mL) e seco sob pressão reduzida. O produto final foi obtido sem purificação

4. PARTE EXPERIMENTAL

quando no estado líquido ou após recristalização com uma mistura acetato/metanol (gotas) quando no estado sólido.

Iodeto de 1,2,3-trimetilimidazólio (MMMI-I):¹⁴⁶ O iodo metano (1,2 Eq, 120 mmol) foi dissolvido em CH₃CN (10 mL) e adicionado a temperatura ambiente sob agitação magnética a uma solução de 1,2-dimetilimidazol (1 Eq, 100 mmol) e CH₃CN (30 mL). A reação exotérmica foi controlada com adição esporádica de banho de gelo e agitada durante 4 h. O sólido cristalino resultante foi decantado e recristalizado com acetonitrila à quente. O produto final foi obtido com 88% de rendimento.

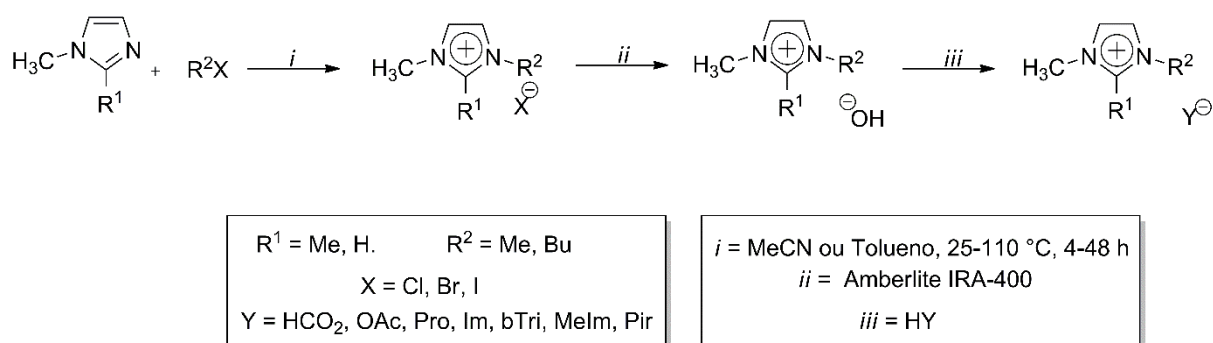
Cloreto de tetrabutilamônio (N(Bu)₄·Cl): Este LI foi obtido comercialmente da empresa ACROS Organics e utilizado sem purificação.

4.2.2 Troca Iônica

Os LIs: *formiato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio*, *hidrogenocarbonato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio*, *acetato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio*, *prolinato de 1-ⁿbutil-3-metilimidazólio*, *prolinato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio*, *prolinato de tetrabutilamônio*, *benzotriazolato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio*, *hidróxido de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio*, *imidazolato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio*, *imidazolato de 1,2,3-trimetilimidazólio*, *imidazolato de tetrabutilamônio*, *2-metilimidazolato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio* e *pirazolato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio*, foram sintetizados por coluna trocadora de íons a partir dos precursores halogenados. A resina de troca aniônica (Amberlite IRA-400) foi previamente preparada com uma solução de NaOH (1 mol·L⁻¹) e o processo monitorado pela variação de pH, até atingir pH 14. Em seguida, a coluna foi lavada com água até atingir o pH 10. Então soluções aquosas (0,1 mol·L⁻¹) do halogeneto de imidazólio correspondente foram preparadas e passadas através da coluna contendo a resina, efetuando-se assim a troca dos ânions halogeneto por ânions hidroxila. Às soluções aquosas obtidas foram adicionados os ácidos correspondentes aos ânions em proporções equimolares. As soluções aquosas foram agitadas e concentradas no evaporador rotatório e os produtos secos sob pressão reduzida com agitação vigorosa e aquecimento de 60 °C por 16 horas, todos com rendimentos superiores a 80% (Esquema 4). O BMMI·H¹³CO₃ foi preparado através da reação do BMMI·OH aquoso, obtido diretamente da coluna trocadora de íons, com ¹³CO₂ (3 bar) à

4. PARTE EXPERIMENTAL

temperatura ambiente durante 16 h, e foi isolado por remoção simples da água no evaporador rotatório.



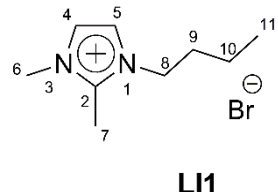
Esquema 4. Etapas de síntese dos LIs.

O *tetrafluorborato de 1-ⁿbutil-3-metilimidazólio* (BMI·BF₄) foi o único LI sintetizado por reação de troca iônica, através da reação entre BMI·Cl e KBF₄ conforme descrito na literatura.¹⁵¹

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Todos os LIs foram caracterizados por RMN de ¹H conforme Tabela 2. Análises de *ESI-HRMS*, RMN de ¹³C e TGA foram realizados para os LIs inéditos.

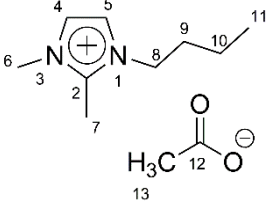
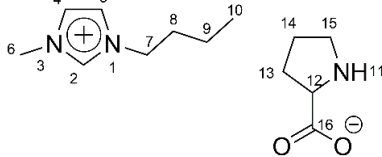
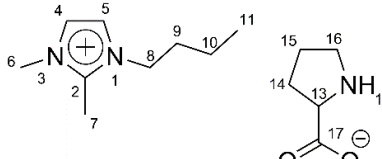
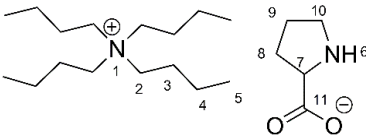
Tabela 2. Caracterização dos líquidos iônicos

Líquido iônico	Dados experimentais
BMMI·Br 	Brometo de 1- ⁿ butil-2,3-dimetilimidazólio. ¹⁵² C ₉ H ₁₇ BrN ₂ . Massa Molar: 233,15 g·mol ⁻¹ . Sólido amarelo. Ponto de fusão: 95 – 97 °C. RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) δ ppm 0,96 (t, 3H, ³ J = 7,4 Hz, H11) 1,40 (sex, 2H, ³ J = 7,3 Hz, H10), (qui, 2H, ³ J = 7,4 Hz, H9), 2,84 (s, 3H, H7), 4,05 (s, 3H, H6), 4,25 (t, 2H, ³ J = 7,4 Hz, H8), 7,59 (d, 1H, ³ J = 1,9 Hz, H5), 7,79 (d, 1H, ³ J = 1,9 Hz, H4).

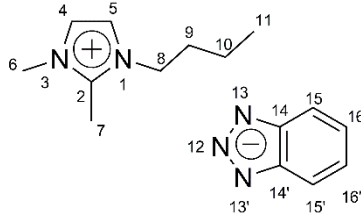
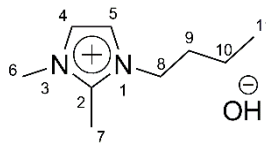
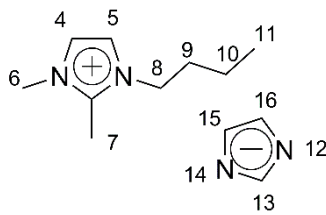
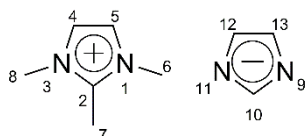
4. PARTE EXPERIMENTAL

BMI·Cl	<p>Cloreto de 1-ⁿbutil-3-metilimidazólio:^{147, 153} C₈H₁₅ClN₂. Massa Molar: 174,67 g·mol⁻¹. Sólido branco. Ponto de fusão: 70 °C.</p> <p>RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 0,89 (t, 3H, ³J = 7,4 Hz, H10), 1,28 (sex, 2H, ³J = 7,3 Hz, H9), 1,82 (qui, 2H, ³J = 7,4 Hz, H8), 3,86 (s, 3H, H6), 4,17 (t, 2H, ³J = 7,2 Hz, H7), 7,40 (d, 1H, ³J = 2,0 Hz, H5), 7,45 (d, 1H, ³J = 2,0 Hz, H4), 8,04 (s, H2).</p>
BMI·BF ₄	<p>Tetrafluorborato de 1-ⁿbutil-3-metilimidazólio:¹⁵¹ C₈H₁₅BF₄N₂. Massa Molar: 266,02 g·mol⁻¹. Líquido incolor.</p> <p>RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 0,80 (t, ³J = 7,3 Hz, 3H), 1,23 (sex, ³J = 7,4 Hz, 2H), 1,75 (qui, ³J = 7,4 Hz, 2H), 3,98 (s, 3H), 4,19 (t, ³J = 7,4 Hz, 2H), 7,46 (d, ³J = 1,8 Hz, 1H), 7,63 (d, ³J = 1,8 Hz, 1H), 9,55 (s, 1H).</p>
BMMI·Cl	<p>Cloreto de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio:¹⁴⁷ C₉H₁₇ClN₂. Massa Molar: 188,70 g·mol⁻¹. Sólido branco. Ponto de fusão: 94 – 96 °C.</p> <p>RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ ppm 0,96 (t, 3H, ³J = 7,4 Hz, H11), 1,38 (sex, 2H, ³J = 7,2 Hz, H10), 1,83 (qui, 2H, ³J = 7,3 Hz, H9), 2,85 (s, 3H, H7), 4,07 (s, 3H, H6), 4,28 (t, 2H, ³J = 7,3 Hz, H8), 7,66 (d, 1H, ³J = 1,9 Hz, H5), 7,90 (d, 1H, ³J = 1,9 Hz, H4).</p>
BMMI·HCO ₂	<p>Formiato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio:¹⁵⁴ C₁₀H₁₈N₂O₂. Massa Molar: 198,26 g·mol⁻¹. Óleo incolor.</p> <p>RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ ppm 0,94 (t, 3H, ³J = 7,4 Hz, H11), 1,36 (sex, 2H, ³J = 7,5 Hz, H10), 1,78 (qui, 2H, ³J = 7,2 Hz, H9), 2,77 (s, 3H, H7), 3,99 (s, 3H, H6), 4,22 (t, 2H, ³J = 7,4 Hz, H8), 7,56 (d, 1H, ³J = 1,6 Hz, H5), 7,77 (d, 1H, ³J = 1,6 Hz, H4), 8,28 (s, 1H, H12).</p>
BMMI·HCO ₃	<p>Hidrogenocarbonato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio:¹⁵⁵ C₁₀H₁₈N₂O₃. Massa Molar: 214,26 g·mol⁻¹. Sólido branco. Ponto de fusão: 104 – 105 °C.</p> <p>RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ ppm 0,93 (t, 3H, ³J = 7,2 Hz, H11), 1,36 (sex, 2H, ³J = 7,1 Hz, H10), 1,77 (qui, 2H, ³J = 7,2 Hz, H9), 2,76 (s, 3H, H7), 3,98 (s, 3H, H6), 4,22 (t, 2H,</p>

4. PARTE EXPERIMENTAL

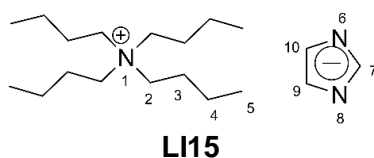
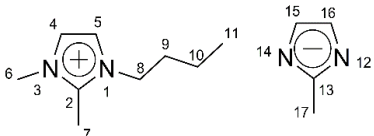
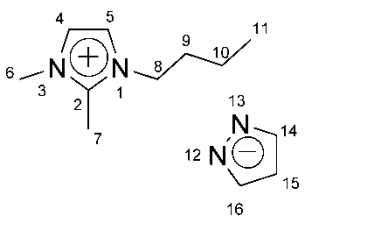
<p>LI6</p>	<p>$^3J = 7,2$ Hz, H8), 7,57 (s, 1H, H5), 7,76 (s, 1H, H4), 9,72 (s, 1H, OH).</p> <p>RMN de ^{13}C (126 MHz, CDCl_3) δ ppm 9,8 (C7); 13,1 (C11); 19,0 (C10); 31,3 (C9); 35,3 (C6); 47,9 (C10); 120,7 (C5); 122,6 (C4); 143,1 (C2).</p>
<p>BMMI·OAc</p>  <p>LI7</p>	<p>Acetato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio:¹⁵³ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Massa molar: 212,29 g·mol⁻¹. Cristal incolor higroscópico.</p> <p>RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ ppm 0,96 (t, 3H, $^3J = 7,4$ Hz, H11), 1,38 (sex, 2H, $^3J = 7,2$ Hz, H10), 1,78 (qui, 2H, $^3J = 7,1$ Hz, H9), 1,87 (s, 3H, H13), 2,73 (s, 3H, H7), 3,97 (s, 3H, H6), 4,16 (t, 2H, $^3J = 7,4$ Hz, H8), 7,50 (d, 1H, $^3J = 1,9$ Hz, H5), 7,79 (d, 1H, $^3J = 1,9$ Hz, H4).</p>
<p>BMI·Pro</p>  <p>LI8</p>	<p>Prolinato de 1-ⁿbutil-3-metilimidazólio:¹⁵⁶ $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$. Massa molar: 253,17 g·mol⁻¹. Óleo amarelo.</p> <p>RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) δ ppm 0,91 (t, 3H, $^3J = 7,4$ Hz, H10), 1,31 (sex, 2H, H9), 1,73 (s alargado, H14, H15), 1,84 (qui, 2H, $^3J = 7,4$ Hz, H8), 2,10 (m, 1H, H15), 2,79 (m, 1H, H13); 3,06 (m, 1H, H13), 3,52 (m, 1H, H12), 3,88 (s, 3H, H6), 4,18 (t, 2H, $^3J = 7,1$ Hz, H), 7,42 (s, 1H, H5), 7,46 (s, 1H, H4), 8,7 (s, 1H, H2).</p>
<p>BMMI·Pro</p>  <p>LI9</p>	<p>Prolinato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio:¹⁵³ $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$. Massa molar: 267,34 g·mol⁻¹. Óleo amarelo.</p> <p>RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 0,96 (t, 3H, $^3J = 7,4$ Hz, H11), 1,37 (sex, 2H, $^3J = 7,4$ Hz, H10); 1,66-1,88 (m alargado, H9, H15, H16), 2,04-2,08 (m, 1H, H16), 2,69 (s, 3H, H7), 2,85 (m, 1H, H14), 3,10 (m, 1H, H14), 3,53 (s, 1H, H13), 3,92 (s, 3H, H6), 4,14 (t, 2H, $^3J = 7,4$ Hz, H8), 7,4 (s, 1H, H5), 7,66 (s, 1H, H4).</p>
<p>N(Bu)₄·Pro</p>  <p>LI10</p>	<p>Prolinato de tetrabutilamônio:¹⁵⁷ $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2$. Massa Molar: 356,58 g·mol⁻¹. Óleo amarelo.</p> <p>RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 0,93 (t, 12H, $^3J = 7,3$ Hz, H5), 1,36 (sex, 8H, $^3J = 7,3$ Hz, H4); 1,57 (qui, 8H, $^3J = 7,3$ Hz, H3), 1,62-1,70 (m H9, H10), 1,83-1,91 (m, 1H, H10), 1,99-2,08 (m, 1H, H8), 2,80-2,86 (m, 1H, H8), 3,01-3,07 (m,</p>

4. PARTE EXPERIMENTAL

	1H, H8), 3,54-3,58 (m, 1H, H7).
BMMI-bTri  LI11	Benzotriazolato de 1- ⁿ butil-2,3-dimetilimidazólio: ¹⁴⁷ C ₁₅ H ₂₁ N ₅ . Massa Molar: 271,36 g·mol ⁻¹ . Óleo viscoso amarelado. RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) δ ppm 0,81 (t, 3H, ³ J = 7,3 Hz, H11), 1,08 (sex, 2H, ³ J = 7,1 Hz, H10), 1,35 – 1,42 (qui, 2H, ³ J = 7,2 Hz, H9), 1,9 (s, 3H, H7), 3,25 (s, 3H, H6), 3,45 (t, 2H, ³ J = 7,4 Hz, H8), 6,69 (s, 1H, H5), 6,78 (s, 1H, H4), 6,93 (d, 2H, ³ J = 3,8 Hz, H15 + H15'), 7,65 (d, ³ J = 4,0 Hz, 2H, H16 + H16').
BMMI-OH  LI12	Hidróxido de 1- ⁿ butil-2,3-dimetilimidazólio: ¹⁵⁸ C ₉ H ₁₈ N ₂ O. Massa Molar: 170,25 g·mol ⁻¹ . Óleo castanho. RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) δ ppm 0,97 (t, 3H, ³ J = 7,4 Hz, H11) 1,36 – 1,40 (m, 2H, H10), 1,79 – 1,84 (m, 2H, H9), 2,80 (s, 3H, H7), 4,03 (s, 3H, H6), 4,22 (t, 2H, ³ J = 7,4 Hz, H8), 7,52 (d, 1H, ³ J = 1,6 Hz, H5), 7,79 (d, 1H, ³ J = 1,6 Hz, H4).
BMMI-Im  LI13	Imidazolato de 1- ⁿ butil-2,3-dimetilimidazólio: ¹⁴⁸ C ₁₂ H ₂₀ N ₄ . Massa Molar: 220,31 g·mol ⁻¹ . Óleo viscoso laranja. Ponto de fusão: 23 °C. Estável até 247 °C. RMN de ¹ H (400 MHz, D ₂ O) δ ppm 0,86 (t, 3H, ³ J = 7,4 Hz, H11), 1,25 (sex, 2H, ³ J = 7,3 Hz, H10), 1,68 (qui, 2H, ³ J = 7,3 Hz, H9), 2,47 (s, 3H, H7), 3,66 (s, 3H, H6), 4,00 (t, 2H, ³ J = 7,3 Hz, H8), 7,02 (s, 2H, H15 + H16), 7,21 (s, 1H, H5), 7,24 (s, 1H, H13), 7,63 (s, 1H, H4).
MMMI-Im  LI14	Imidazolato de 1,2,3-trimetilimidazólio: ⁱ C ₉ H ₁₄ N ₄ . Massa Molar: 178,23 g·mol ⁻¹ . Cristal amarelado (rendimento 94 %). Ponto de fusão: 36 °C. Estável até 234°C. RMN de ¹ H (400 MHz, D ₂ O): δ ppm 2,05 (s, 3H, H7), 3,32 (s, 6H, H6/H8), 6,71 (s, 2H, H12/H13), 6,85 (s, 2H, H4/H5), 7,2 (s, 1H, H10). RMN de ¹³ C (100 MHz, D ₂ O) δ ppm 7,6; 34,1; 121,4; 123,0; 139,0; 144,0. ESI-HRMS(+) (m/z) calc. para: C ₆ H ₁₁ N ₂ ⁺ 111,0922;

ⁱ Composto Inédito

4. PARTE EXPERIMENTAL

	encontrado: 111,0785. ESI-HRMS(-) (m/z) calc. para: $C_3H_3N_2^-$ 67,0302; encontrado: 67,0600.
<p>N(Bu)₄·Im</p>  <p>LI15</p>	<p>Imidazolato de tetrabutilamônio:¹⁵⁹ $C_{19}H_{39}N_3$. Massa Molar: 309,53 g·mol⁻¹. Óleo viscoso laranja.</p> <p>RMN de ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ ppm 0,89 (t, 12H, ³J = 7,4 Hz, H5). 1,29 (sex, 8H, ³J = 7,3 Hz, H4), 1,54 1,56 (qui, 8H, ³J = 6,9 Hz, H3), 3,06 - 3,10 (m, 8H, H2), 7,66 (s, 2H, H9 + H10), 7,05 (s, 1H, H7).</p>
<p>BMMI·Melm</p>  <p>LI16</p>	<p>2-Metilimidazolato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio:¹ $C_{13}H_{22}N_4$. Massa Molar: 234,34 g·mol⁻¹. Sólido roxo (rendimento 89%). Estável até 110 °C.</p> <p>RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-<i>d</i>₆) δ ppm 0,90 (t, 3H, ³J = 7,2 Hz, H11), 1,27 (sex, 2H, ³J = 8 Hz, H10), 1,66 (qui, 2H, ³J = 7,2 Hz, H9), 2,12 (s, 3H, H17), 2,51 (s, 3H, H7), 3,70 (s, 3H, H6), 4,07 (t, 2H, ³J = 7,6 Hz, H8), 6,50 (s, 2H, H15+H16), 7,61 (d, 1H, ³J = 2 Hz, H5), 7,66 (d, 1H, ³J = 2 Hz, H4).</p> <p>RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-<i>d</i>₆) δ ppm 9,0; 13,5; 17,2; 18,9; 31,3; 34,5; 47,2; 120,9; 122,3; 123,9; 144,2; 148,8.</p> <p>ESI-HRMS(+) (m/z) calc. para: $C_9H_{17}N_2^+$ 153,13862; encontrado: 153,1389. ESI-HRMS(-) (m/z) calc. para: $C_4H_5N_2^-$ 81,0458; encontrado: 81,0396.</p>
<p>BMMI·Pir</p>  <p>LI17</p>	<p>Pirazolato de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio:¹ $C_{12}H_{20}N_4$. Massa Molar: 220,31 g·mol⁻¹. Óleo marrom (rendimento 82 %, impuro). Estável até 72 °C.</p> <p>RMN de ¹H (400 MHz, D₂O) δ ppm 0,82 (t, 3H, ³J = 7,4 Hz, H11), 1,21 (sex, 2H, ³J = 7,7 Hz, H10), 1,64 (qui, 2H, ³J = 7,5 Hz, H9), 2,43 (s, 3H, H7), 3,63 (s, 3H, H6), 3,95 (t, 2H, ³J = 7,3 Hz, H8), 6,27 (t, 1H, ³J = 1,7 Hz, H15), 7,19 (d, 1H, ³J = 2,0 Hz, H5), 7,22 (d, ³J = 2,1 Hz, 2H, H4), 7,57 (d, 2H, ³J = 2,0 Hz, H14 + H16).</p> <p>RMN de ¹³C (100 MHz, D₂O) δ ppm 8,6; 12,7; 18,7; 23,3; 30,8; 34,3; 104,6; 120,5; 121,9; 124,5; 143,8.</p> <p>ESI-HRMS(+) (m/z) calc. para: $C_9H_{17}N_2^+$ 153,13862; encontrado: 153,1380.</p>

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.4 ANÁLISES DE RMN

RMN de ^1H : Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos com período entre pulsos de 1-50 s e 16 repetições. A janela espectral usada foi de 16 ppm com 32 k pontos na aquisição e 128 k no processamento, o que forneceu uma resolução digital de 0,05 Hz/pt para espectros adquiridos em espectrômetros com 400 MHz de frequência para o ^1H e 0,06 Hz/pt para espectros adquiridos no espectrômetro com 500 MHz de frequência para o ^1H .

RMN de ^2H : Os espectros de RMN de ^2H foram adquiridos utilizando o canal do lock com período entre pulsos de 2 s, 16 repetições, resultando um tempo de experimento de 73 s. A janela espectral usada foi de 16 ppm com 32 k pontos na aquisição e 128 k no processamento, o que forneceu uma resolução digital de 0,05 Hz/pt para espectros adquiridos em espectrômetros com 61,4 MHz de frequência para o ^2H e 0,061 Hz/pt para espectros adquiridos no espectrômetro com 76,7 MHz de frequência para o ^2H .

RMN de ^{13}C : Os espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ foram adquiridos com período entre pulsos de 1-30 s, a janela espectral usada foi de 250 ppm com 64 k pontos na aquisição e 128 k no processamento, o que forneceu uma resolução digital de 0,19 Hz/pt para espectros adquiridos em espectrômetros com 100 MHz de frequência para o ^{13}C e 0,24 Hz/pt para espectros adquiridos no espectrômetro com 125 MHz de frequência para o ^{13}C .

RMN de ^{13}C quantitativo (para captura de CO_2): A quantificação de CO_2 solubilizado no LI foi realizada através da análise de RMN de ^{13}C (desacoplado de próton durante a aquisição, – NOE, pulso de 90°). Foram utilizados 62000 pontos na aquisição e 128000 pontos no processamento com uma janela espectral de 25000 Hz, o que forneceu uma resolução digital de 0,19 Hz/ponto em 100 MHz e 0,24 Hz/ponto em 125 MHz. Os espectros de RMN de ^{13}C foram adquiridos com período entre pulsos de 20 s e 2200 repetições (scans), totalizando um tempo de 13 horas de experimento. A quantidade de CO_2 sorvida foi determinada pela integração do sinal de ^{13}C em 159,5 ppm (bicarbonato) e do sinal em 124,2 ppm do CO_2 fisissorvido, com relação ao sinal do C6 ($\text{CH}_3\text{-N}$) do BMMI-Im em aproximadamente 33 ppm (padrão interno).

RMN de $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY: Os espectros de NOESY foram realizados utilizando 256 pontos em F1 e 4096 pontos em F2, e a sequência de pulsos *noesygp*.

4. PARTE EXPERIMENTAL

disponível na biblioteca padrão do equipamento. O conjunto de dados experimentais foi tratado nas duas dimensões (F1 e F2) formando uma matriz 4096 x 512. O tempo de mistura foi testado entre 400 e 1200 ms, sendo 800 ms escolhido para todos os experimentos, o tempo entre dois experimentos foi de 2 s. Os dados finais foram processados usando função seno (implementado no Topspin 2.1 ou 3.2 software) em ambas as dimensões antes da transformada de Fourier.

RMN de ^{13}C , ^1H -HOESY: Os espectros de HOESY foram realizados utilizando 4 k pontos em F1 utilizando a sequência de pulsos *hoesyqfrv* disponível na biblioteca padrão do equipamento. O conjunto de dados experimentais foi tratado nas duas dimensões (F1 e F2) formando uma matriz 4096 x 512. Utilizou-se um tempo de mistura de 800 ms, e o tempo entre dois experimentos foi de 5 s. Os dados finais foram processados usando função seno (implementado no Topspin 2.1 e 3.2 software) em ambas as dimensões antes da transformada de Fourier.

RMN de ^{15}N , ^1H -HMBC: Os espectros de ^{15}N , ^1H -HMBC foram realizados utilizando 256 pontos em F1 e 2048 pontos em F2, e a sequência de pulsos *hmbcgpnqf* disponível na biblioteca padrão do equipamento. Os dados finais foram processados usando função seno (implementado no Topspin 2.1 ou 3.2 software) em ambas as dimensões antes da transformada de Fourier.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAL

Monocristais de MMMI-Im foram obtidos com lenta evaporação de CH_3CN a temperatura ambiente. Um cristal adequado foi selecionado através de um filme fino no SuperNova, Dual, Cu^0 , Atlas difratômetro. O cristal foi mantido a 120(2) K durante a coleta de dados. Usando o programa Olex2,¹⁶⁰ a estrutura foi resolvida com o olex2.solve¹⁶¹ e refinada com o pacote de refinamento ShelXL¹⁶² usando a minimização de Least Squares. Dados do cristal $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ ($M = 196,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): monoclinico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$ (no. 14), $a = 7,3864(4) \text{ \AA}$, $b = 12,0203(7) \text{ \AA}$, $c = 12,5938(7) \text{ \AA}$, $\beta = 103,725(6)^\circ$, $V = 1086,24(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 120(2) \text{ K}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0,669 \text{ mm}^{-1}$, $D_{\text{calc}} = 1,200 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 4439 medidas de reflexão ($10,316^\circ \leq 2\theta \leq 149,746^\circ$), 2149 fixados ($R_{\text{int}} = 0,0296$, $R_{\text{sigma}} = 0.0272$) que foram usados em todos os cálculos. O R_1 final foi 0.0509 ($I > 2\sigma(I)$) e wR_2 foi 0.1456.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.6 CÁLCULOS TEÓRICOS UTILIZANDO O MÉTODO DE DFT

Considerando que o estudo da formação de pares iônicos é significativamente influenciado por interações dispersivas, cálculos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), usando o método ω B97X-D foram realizados.¹⁶³ Este método funcional fornece uma boa precisão para cálculos de propriedades termodinâmicas para sistemas interagindo ou sem interação. O conjunto de bases spaug-cc-pVTZ foi utilizado para todos os átomos. Este conjunto de bases é composto pelo conjunto cc-pVTZ¹⁶⁴ ajustado com funções difusas s e p. As otimizações de geometria foram realizadas utilizando cálculos de frequência para garantir a natureza dos pontos estacionários. Todos os cálculos foram realizados com o pacote Gaussian 09 D01.¹⁶⁵

4.7 SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR

As simulações computacionais de dinâmica molecular foram realizadas com um único par de íons, para os LIs BMMI-I⁺m e MMMI-I⁺m. Foi adicionada uma única molécula de água ao solvente clorofórmio para o LI com ânion imidazolato. Parâmetros de campo de força para os íons foram estabelecidos dentro das diretrizes AMBER, a partir de geometrias otimizadas por B3LYP//RHF6-311G (d,p) (para os cations) e B3LYP//RHF6-311++G(d,p) (para o imidazolato). As simulações foram realizadas usando o pacote GROMACS 4.5.5.¹⁶⁶ O conjunto NpT foi empregado, mantendo a temperatura em 298 K e a pressão em 1 bar usando o barômetro Parrinello-Rahman.¹⁶⁷⁻¹⁶⁸ Os comprimentos de ligação foram restringidos pelo LINCS¹⁶⁹ e, no caso da molécula de água, pelos algoritmos SETTLE.¹⁷⁰ Equações de movimento foram integradas usando uma medida de tempo de 0,002 ps. O método PME¹⁷¹ foi utilizado para corrigir as interações eletrostáticas de longo alcance. Foi aplicada uma distância de corte de 13 Å. O solvente de clorofórmio foi obtido em uma caixa cúbica contendo 1000 moléculas dos Dados de Molécula e Líquido do GROMACS¹⁷² na parametrização GAFF.¹⁷³ O modelo TIP3P¹⁷⁴ foi utilizado para a molécula de água. As configurações iniciais foram geradas simulando um único cátion e um único ânion por 100 ps em uma caixa cúbica com dimensões perfeitamente correspondentes ao tamanho da caixa do solvente. Posteriormente, uma única molécula de água foi adicionada antes de solvatar o sistema com o clorofórmio. Densidade, termos energéticos inter e intramoleculares

4. PARTE EXPERIMENTAL

foram monitorados durante as simulações. A convergência destas propriedades indicou que os sistemas foram equilibrados dentro de alguns nanosegundos.

4.8 REAÇÕES DE DEUTERAÇÃO

Reação de deuteração dos LIs: Soluções de $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em CDCl_3 foram preparadas e analisadas através de RMN de ^1H , ^2H , ^{13}C após 1 hora do preparo da amostra. Em alguns casos RMN de ^1H - ^1H NOESY foi necessário para estudo da formação do par iônico, para isso soluções de concentração $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em diferentes solventes deuterados (CDCl_3 , CD_3CN , $\text{DMSO}-d_6$, D_2O) foram preparadas. A porcentagem de troca isotópica em LIs foi realizada através da análise dos espectros de RMN de ^1H usando a integração dos H do grupo butil como parâmetro interno (H11).

Deuteração de cetonas: O respectivo LI ($0,2 \text{ mmol}$) e a cetona (1 mmol) foram pesados em um eppendorf. CDCl_3 ($0,5 \text{ mL}$) foi adicionado e o conteúdo reacional foi transferido para um tubo de RMN e mantido a temperatura ambiente sem agitação. Análises de RMN de ^1H foram realizadas após 1 hora e 24 horas do preparo da amostra.

Deuteração de alcinos: O respectivo LI ($0,144 \text{ mmol}$) e o alcino ($0,72 \text{ mmol}$) foram pesados em um eppendorf. CDCl_3 ($0,8 \text{ mL}$) foi adicionado e o conteúdo reacional foi transferido para um tubo de RMN e mantido a temperatura ambiente sem agitação. Análises de RMN de ^1H foram realizadas após 1 hora e após 24 horas do preparo da amostra.

Cinética da reação de deuteração: Soluções com diferentes concentrações do LI BMMI-Pro ($0,18$; $0,15$; $0,12$; $0,09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e uma concentração constante do fenilacetileno ($0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foram preparadas em CDCl_3 . O inverso também foi realizado, soluções com concentração constante de LI BMMI-Pro ($0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e variação da concentração do alcino ($0,9$; $0,8$; $0,7$; $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foram preparadas em CDCl_3 ($0,8 \text{ mL}$). Assim que o solvente foi adicionado, o conteúdo reacional foi transferido para um tubo de RMN e imediatamente iniciada a análise de RMN de ^1H , utilizando a sequência de pulso zg2d. As condições de análise já haviam sido previamente ajustadas com uma solução idêntica, agilizando assim o início da análise. Os dados foram coletados em 3 blocos de experimentos, cada um com 8 repetições e período entre pulsos (d_1) de 1s : (a) 120 espectros coletados a cada 30

4. PARTE EXPERIMENTAL

segundos, tendo assim a primeira hora de reação; (b) 8 espectros coletados a cada 15 minutos, tendo assim o intervalo entre a segunda e terceira hora de reação; (c) 21 espectros coletados a cada hora, tendo assim o intervalo de 24 horas do início da reação. Os 149 espectros gerados em cada concentração foram tratados conforme descrição na seção seguinte, sendo que os deslocamentos químicos escolhidos para obter as integrais correspondentes de cada sinal foram padronizados e utilizados em todos os espectros. Gráficos de concentração do substrato por tempo foram plotados e a equação cinética foi deduzida matematicamente.

4.9 CAPTURA DE CO₂

Soluções de concentração conhecida (0,1%, 1%, 10% e 50%) do LI BMMI-Im e água deionizada foram preparadas em um eppendorf. A solução aquosa, juntamente com um capilar de DMSO-*d*₆, foi transferida para um tubo de safira de 5 mm adaptado para trabalhar com altas pressões. Posteriormente, o tubo foi pressurizado com CO₂ até a pressão desejada e mantido a 25 °C. O sistema foi considerado em equilíbrio quando a pressão se manteve constante por 4 horas. Após este período, foi realizado o espectro de RMN de ¹³C quantitativo. Os espectros obtidos foram utilizados para a quantificação da solubilidade de CO₂.

A dessorção do CO₂ para os testes de reciclagem do catalisador foi realizada despressurizando o sistema e aquecendo o mesmo a 50 °C por 16 horas. Em seguida o tubo foi pressurizado novamente com a pressão desejada, assim que o equilíbrio foi atingido a análise de RMN de ¹³C quantitativo foi novamente realizada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE I: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS EM SOLUÇÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

5.1 DEUTERAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Na literatura é bem conhecido que o H2 do anel imidazólio pode ser facilmente retirado usando bases relativamente fracas, devido a sua acidez (pKa próximo a 24).^{17, 85-87} Além disso, a troca H/D da posição C2 é descrita usando condições brandas de reação.^{47, 88-92} Entretanto, há poucos trabalhos que demonstram a troca H/D quando a posição C2 do imidazólio está substituída por um grupo metila. Nestes casos, é necessário o uso de bases como NaOH, KOH ou trietilamina para efetuar essa troca, visto que acredita-se que a substituição dessa posição deixa o LII mais inerte a reações de deuteração, não podendo ocorrer a desprotonação.¹⁸⁻¹⁹ Recentemente, nosso grupo de pesquisa relatou que a proteção dessa posição não deixa o LII inerte como se esperava. Em função disso, estudos da troca isotópica (H/D) em sais de 1-*n*-butil-2,3-dimetilimidazólio BMMI tem sido nosso foco de trabalho.^{150, 175}

O efeito do ânion dos LIIs na troca isotópica já foi parcialmente avaliado por nosso grupo de pesquisa.^{150, 175} Algumas lacunas que ficaram no estudo preliminar motivaram a realização deste trabalho. Aqui, além do aumento do escopo dos LIIs, os possíveis fatores causadores da deuteração foram analisados separadamente, gerando uma hipótese mais aprofundada e melhor sustentada sobre a reação de troca isotópica. Partindo da condição otimizada anteriormente,¹⁷⁵ com uma concentração da solução intermediária (0,2 mol·L⁻¹) favorável à seletividade e ao grau de deuteração da posição C7, uma série de LIIs (BMMI) com diferentes ânions foram estudados através de análises de RMN de ¹H (Tabela 3 e Figura 10).

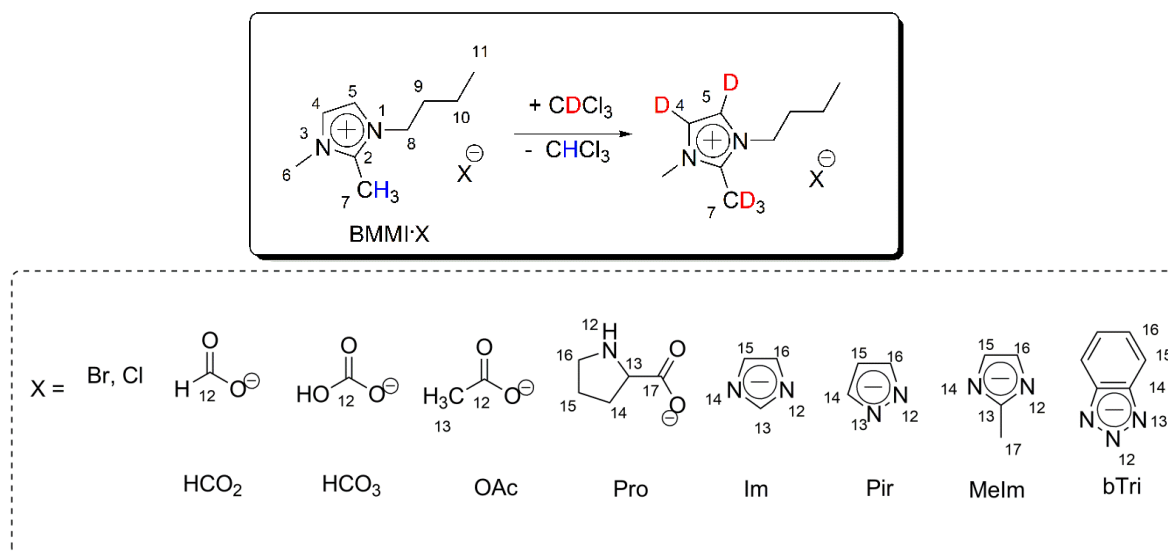


Figura 10. Deuteração de LIIs (BMMI·X) em CDCl₃.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

Observando a Tabela 3, nota-se claramente que não há uma relação direta entre pKa do ânion e a porcentagem de deuteração dos H7, como muitas vezes descritos na literatura.⁷⁷ Sendo assim, os valores de pKa estão citados meramente para deixar claro que não há uma tendência em relação a este parâmetro. Outros fatores capazes de influenciar na reação serão estudados a seguir. Nos LIs contendo Pir, HCO₃, Pro, Im e Melm como ânion observou-se uma deuteração preferencial do grupo C2-CH₃ (H7) (entradas 3-4, 6, 8-9). A porcentagem de incorporação de deutério pode ser vista e calculada através dos espectros de RMN de ¹H. Na Figura 11, o espectro de RMN de ¹H do BMMI·HCO₃, mostra claramente a diminuição da intensidade do sinal dos H7 (originalmente singlete em 2,75 ppm) em CDCl₃, enquanto um tripleto e um quinteto correspondentes as formas deuteradas CH₂D e CHD₂ respectivamente (2,74 e 2,72 ppm) podem ser observados. No espectro de RMN de ¹³C, realizado após a deuteração completa da amostra, observa-se um septeto em 9,8 ppm, correspondente ao carbono C7 (CD₃) e também um singlete em 77,4 ppm, correspondente ao CHCl₃ formado (Figura 12a).⁹³

Tabela 3. Grau de deuteração (%)^[a] dos LIs BMMI·X em CDCl₃ após 1h.^[b]

Entrada	X	C7 (%)	C4/C5 (%)	pKa de X/XH H ₂ O ¹⁷⁶	pKa de X/XH DMSO ¹⁷⁶
1	Br/Cl	0	0	-9/-8	0,9/1,8
2	bTri	0	0	2,5	11,9
3	Pir	84	— ^[c]	2,5	19,8
4	HCO ₃	38	0	3,6	10,3
5	HCO ₂	0	0	3,8	7,1
6	Pro	76	0	1,9 e 10,7	— ^[d]
7	OAc	0	0	4,8	12,3
8	Im	91	15	7	18,6 ^[d]
9	Melm	89	29	7,9	— ^[d]

^[a] Determinado por RMN de ¹H. ^[b] Condições reacionais: concentração 0,2 mol·L⁻¹, ta, sem agitação. ^[c] Não foi calculado (sinais com mesmo δ do CDCl₃). ^[d] Dado não encontrado. (Figuras 11, 19-20, A8-A9)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

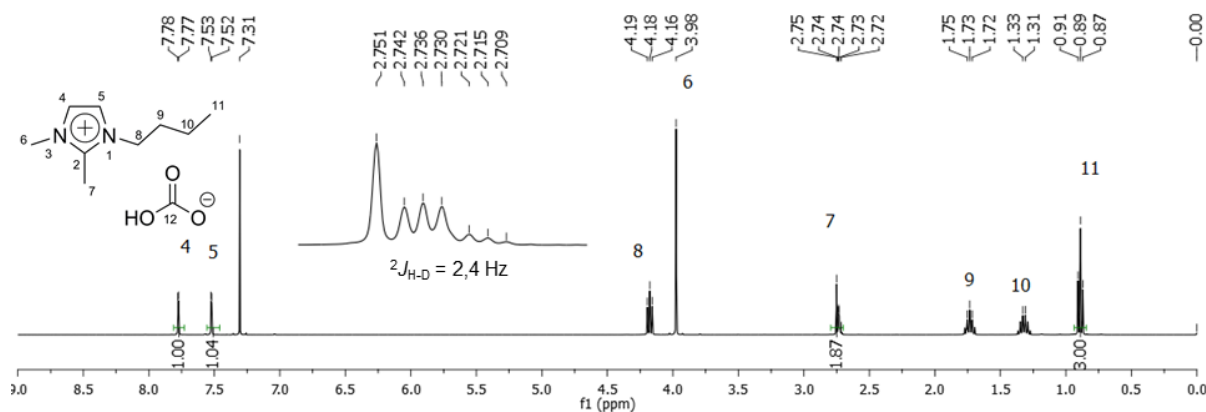


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do $\text{BMMI}\cdot\text{HCO}_3$ ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em CDCl_3 .

Por fim, o espectro de RMN de ^2H resalta o resultado apresentado, mostrando um sinal correspondente ao CD_3 em 2,70 ppm (Figura 12b). O efeito isotópico observado na mudança da multiplicidade do sinal tanto no RMN de ^1H quanto no de ^{13}C é atribuído ao acoplamento com o núcleo de ^2H , visto que seu spin nuclear é 1.¹⁷⁷

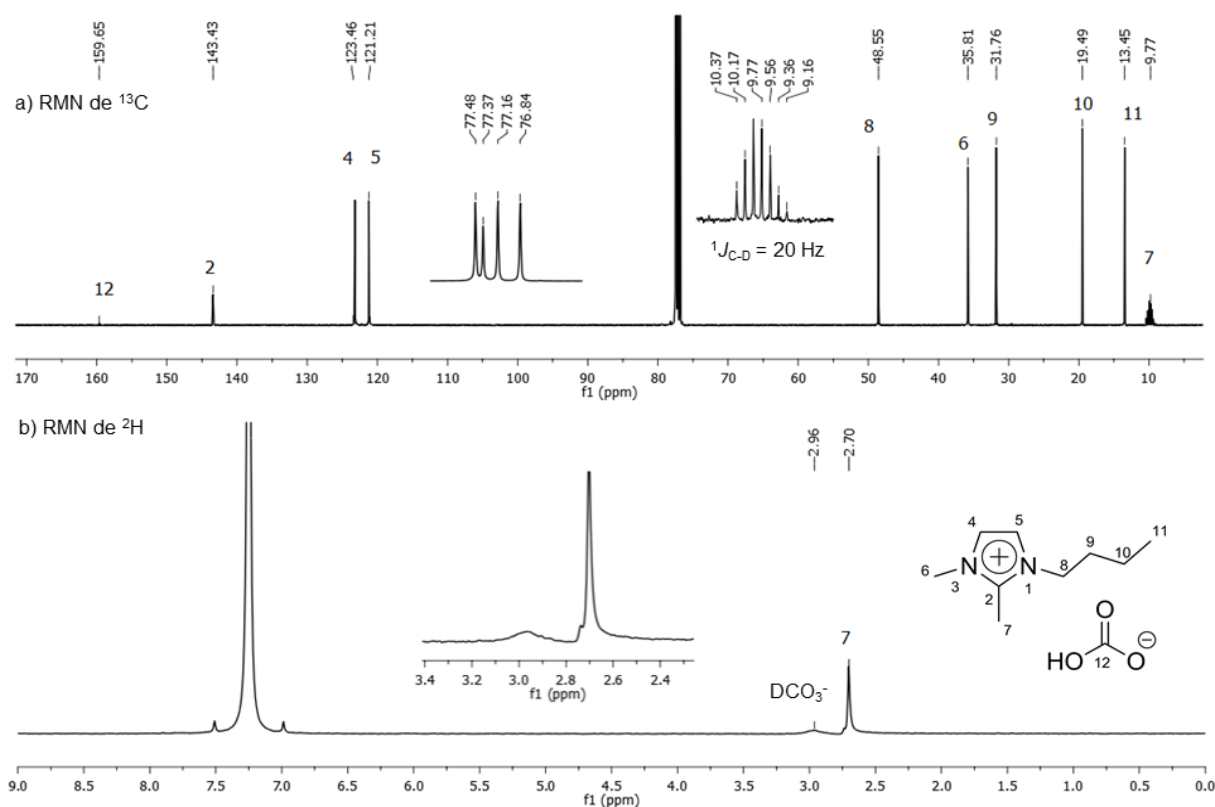


Figura 12. Espectros de RMN do $\text{BMMI}\cdot\text{HCO}_3$ ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em CDCl_3 : (a) $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz) e (b) ^2H (61,4 MHz).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

Neste mesmo estudo, foi observada a degradação da espécie HCO_3^- em CDCl_3 ao longo do tempo pela diminuição do sinal do HCO_3^- , podendo formar CO_2 e H_2O devido ao deslocamento do equilíbrio. Esta degradação foi comprovada através da análise de RMN de ^{13}C do $\text{BMMI} \cdot \text{HCO}_3^-$ em D_2O adicionando 2 gotas de HCl . Ocorreu uma rápida efervescência do tubo e o desaparecimento do sinal do ^{13}C em 160 ppm, além do surgimento de um sinal em 124,5 ppm, característico de CO_2 dissolvido (Figura 13).⁵⁰

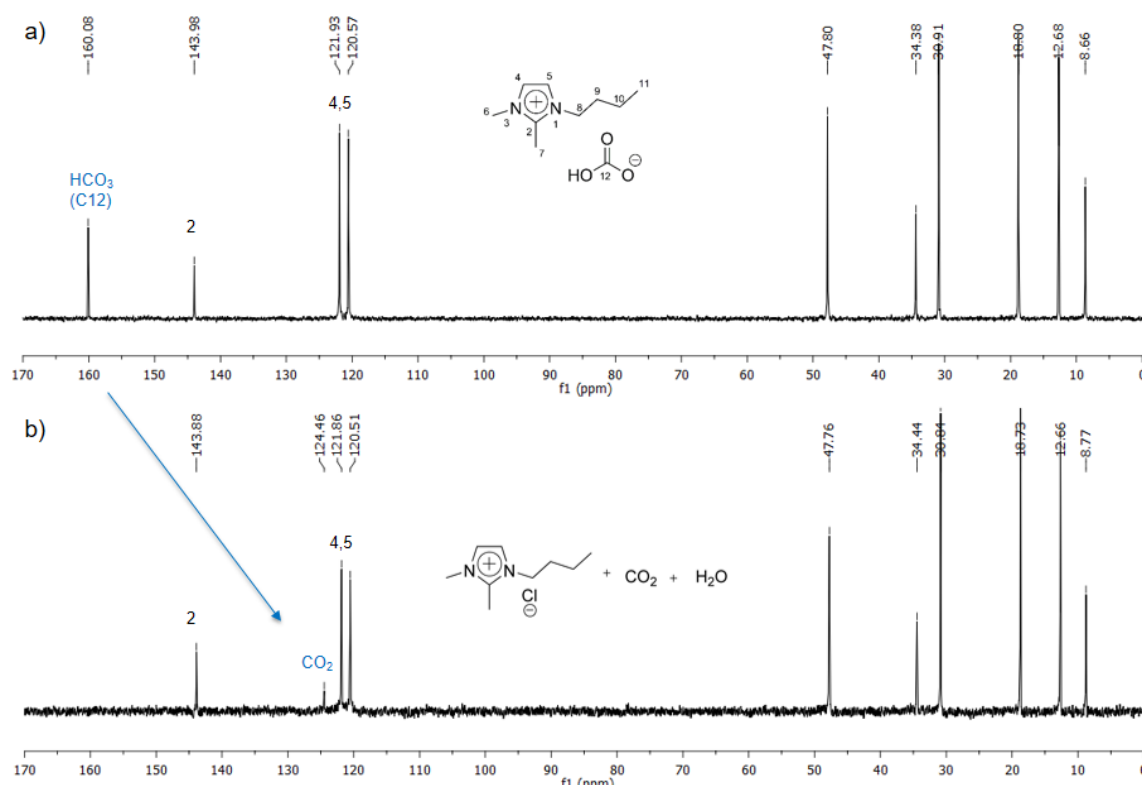


Figura 13. Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (400 MHz) do $\text{BMMI} \cdot \text{HCO}_3^-$ em D_2O : a) Puro; b) Após a adição de 2 gotas de HCl .

Em contraste, o $\text{BMMI} \cdot \text{HCO}_3^-$ não sofre incorporação de deutério detectável em CD_2Cl_2 (constante dielétrica 8,93), apesar da similaridade entre os dois solventes. Ao passo que, ao ser adicionado 25 equivalentes de CDCl_3 à esta solução, a intensidade do H7 teve uma queda de 10%, surgindo um tripleto em 2,75 ppm juntamente com um singlete em 7,43 ppm, correspondendo ao pico CHCl_3 (Figura 14). Estes resultados destacam a troca isotópica muito eficiente e seletiva entre LI e CDCl_3 , conforme já havia sido reportado na literatura para outro

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

catalisador.⁶⁹ Todavia, $\text{BMMI} \cdot \text{HCO}_3$ não é estável na mistura $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ e começa a decompor após 1 h.

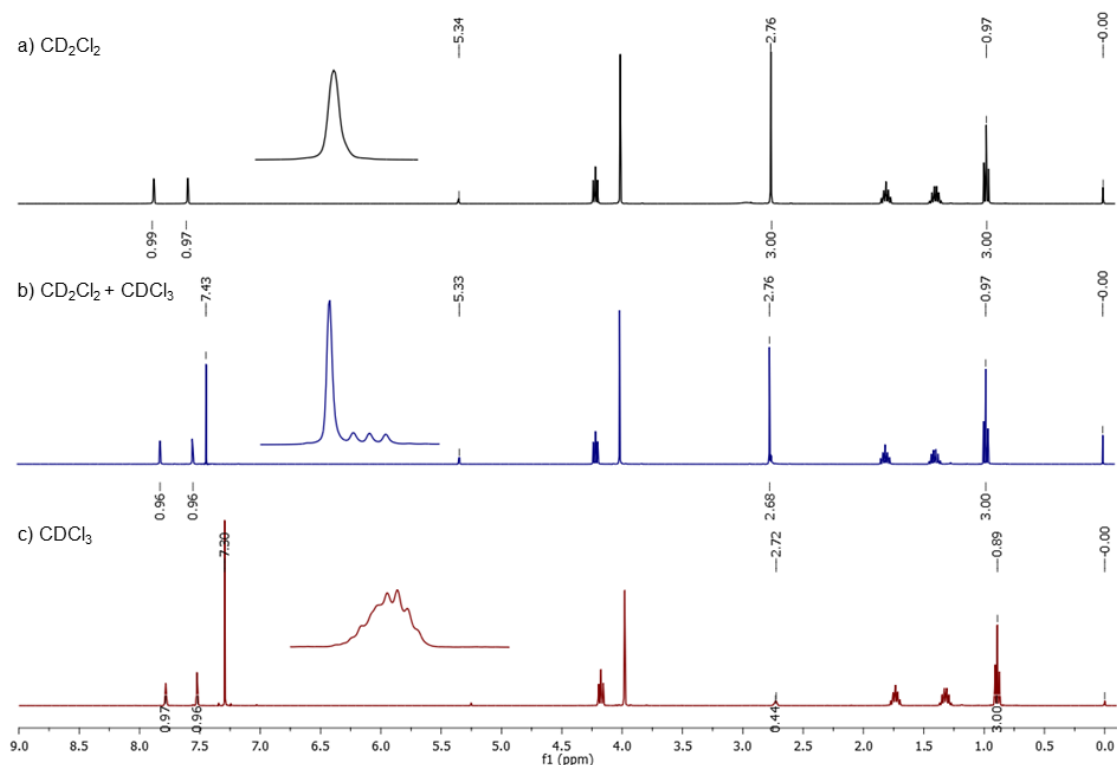


Figura 14. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do $\text{BMMI} \cdot \text{HCO}_3$ em: (a) CD_2Cl_2 ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); (b) $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 25$ equivalentes de CDCl_3 ; (c) CDCl_3 ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) após 24 h.

Reafirmando que não há relação entre pK_a do ânion e a porcentagem de deuteração dos H7, sugere-se que a deuteração esteja ligada a outros dois fatores: possibilidade da formação e estabilidade do **par iônico** entre os íons do LI em solução e atuação do ânion como **base neutra** (labilidade do H). Ambos serão estudados separadamente, sendo os ânions Im e HCO_3 selecionados para tal fim.

5.1.1 Formação e Estabilidade de Pares Iônicos

Supondo que um dos fatores básicos para ocorrer a deuteração seria a formação e estabilidade de pares iônicos em contato, os LIs com ânion imidazolato e hidrogenocarbonato foram escolhidos para este estudo. Para o imidazolato, um novo LI totalmente simétrico, 1,2,3-trimetilimidazólio ($\text{MMMI} \cdot \text{Im}$), foi sintetizado a fim de observar a influência dos substituintes do cátion na deuteração e estudar o

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

mecanismo reacional para este ânion. Além disso, este LI apresentou ponto de fusão superior ao do BMMI·Im, o que foi útil, posteriormente, na formação de cristais para o estudo da difração de Raios X de monocristal. A síntese de outros LIs com substituições em diferentes posições do anel imidazólio foram testadas, mas os rendimentos foram baixíssimos e por isso somente o MMMI·Im foi escolhido para seguir neste trabalho.

Primeiramente estes três LIs (BMMI·HCO₃, BMMI·Im e MMMI·Im) foram testados em diferentes solventes para observar a influência do solvente na reação de troca isotópica (Tabela 4).

Pode ser observado que nos solventes CDCl₃, CD₃OD e CD₃CN, que fazem parte do grupo com menor constante dielétrica, ocorreu um elevado grau de troca H/D. O que provavelmente está relacionado à presença da estrutura do par iônico intimamente ligado devido a menor polaridade dos solventes e consequente menor poder de solvatação. Consequentemente os H do anel imidazólio se tornam mais ácidos e mais suscetíveis às trocas isotópicas, ao mesmo tempo que gerou uma maior basicidade do ânion (do O no caso do HCO₃), facilitando a desprotonação do solvente (Tabela 4, entradas 1-9). O único caso que não segue esta tendência é o BMMI·Im em CD₃CN (entrada 3).

No segundo grupo de solventes, com maior constante dielétrica, a deuteração foi menor. Em D₂O, o equilíbrio é deslocado para pares de íons separados por solvente (PISS), afastando assim o ânion que não consegue catalisar a reação de troca H/D tão rapidamente (entradas 13-15). É bem conhecido na literatura que a incorporação de deutério é mais difícil de ocorrer em solventes apróticos, tais como CDCl₃ do que em solventes polares próticos, como D₂O, em parte devido à força limitada de bases em um meio com constante dielétrica baixa.⁶⁹ Sendo que relatos demonstram a incapacidade de deuteração em clorofórmio.¹⁷⁸ Nesse caso isso não ocorre, pois a água tem um poder de solvatação tão grande que impede o contato entre catalisador (ânion) e substrato (cátion). O DMSO-*d*₆ parece ser um caso intermediário, em que há um equilíbrio entre os pares de íons em contato e separados por solvente, exibindo uma reatividade intermediária (entradas 10-12).^{31-32, 40} Apesar desta tendência, não é possível relacionar diretamente a porcentagem de deuteração com a constante dielétrica, visto que não há linearidade na Tabela 4.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

Tabela 4. Grau (%)^[a] de deuteração dos hidrogênios C7 e C4/C5 de sais de imidazólio (0,2 mol·L⁻¹) em diferentes solventes.^[b]

Entrada	Solvente	LI	C7(%)	C4/C5(%)	Constante dielétrica ¹⁷⁹
1	CDCl ₃	MMMI·Im	88	12	4,89
2	CDCl ₃	BMMI·Im	91	15	4,89
3	CDCl ₃	BMMI·HCO ₃	38 ^[c]	0	4,89
4	CD ₃ OD	MMMI·Im	91	34	32,66
5	CD ₃ OD	BMMI·Im	97	16	32,66
6	CD ₃ OD	BMMI·HCO ₃	68	19	32,66
7	CD ₃ CN	MMMI·Im	90	80	37,5
8	CD ₃ CN	BMMI·Im	31	23	37,5
9	CD ₃ CN	BMMI·HCO ₃	99	97	37,5
10	DMSO- <i>d</i> ₆	MMMI·Im	3	3	46,45
11	DMSO- <i>d</i> ₆	BMMI·Im	8	0	46,45
12	DMSO- <i>d</i> ₆	BMMI·HCO ₃	22	11	46,45
13	D ₂ O	MMMI·Im	32	27	78,36
14	D ₂ O	BMMI·Im	14	17	78,36
15	D ₂ O	BMMI·HCO ₃	0	19	78,36

^[a] Determinado por espectroscopia de RMN de ¹H. ^[b] Condições reacionais: ta, sem agitação, 0,2 mol·L⁻¹, após 1 h do preparo da amostra. ^[c] Parcialmente solúvel. (Figuras A8, 10-A22).

A fim de observar a proximidade entre cátion e ânion, experimentos de RMN bidimensionais de HOESY e NOESY foram realizados. Para o ânion HCO₃, a CD₃CN foi selecionada como solvente da análise, devido à baixa solubilidade e estabilidade deste LI em CDCl₃. Para o HOESY o LI BMMI·H¹³CO₃ (enriquecido com ¹³C) foi sintetizado para observar uma possível interação entre cátion e ânion em CD₃CN. O resultado da análise de RMN de 2D-HOESY pode ser observado na Figura 15, que mostra a interação cátion-ânion através das correlações entre o carbono do ânion (*C12) e os hidrogênios H8 e H6 (N-CH₂) do cátion, provando a formação do PIC e a estabilidade do mesmo.

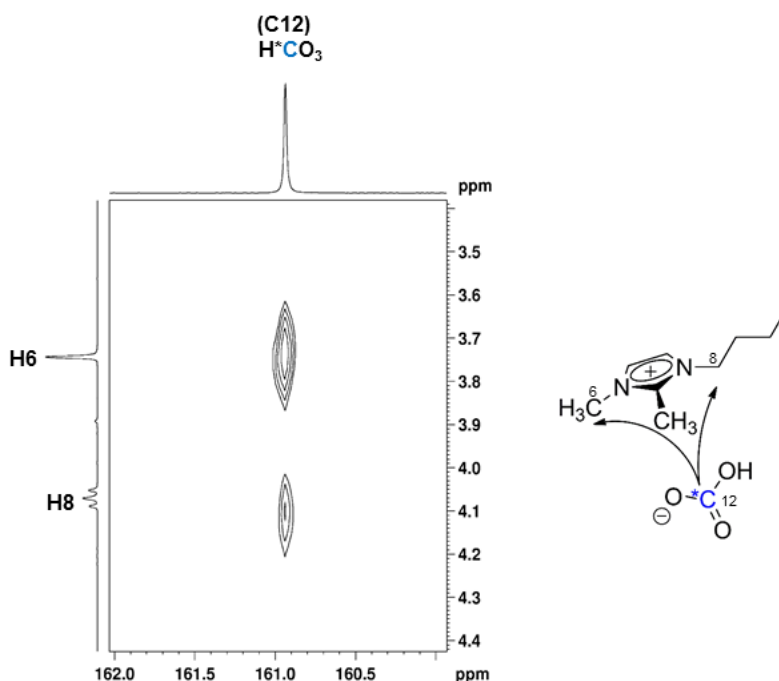


Figura 15. Mapa de contorno expandido do espectro de $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HOESY (400 MHz) do $\text{BMMI} \cdot \text{H}^{13}\text{CO}_3$ em CD_3CN ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Em seguida experimentos de RMN de 2D-NOESY em diferentes solventes e concentrações foram realizados para os LIs contendo Im como ânion (Tabela 5). Um exemplo está demonstrado na Figura 16, onde as interações entre o cátion (BMMI) e o ânion (Im) podem ser claramente observadas através das correlações de NOE dos H, provando a estabilidade do par iônico em uma solução de CDCl_3 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Nos demais experimentos de 2D-NOESY nota-se que para solventes do grupo menos polar, como o CDCl_3 , ocorre forte interação do cátion e do ânion mesmo em concentrações mais baixas ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Figura A23), a qual foi utilizada para a maioria dos experimentos de deuteração. Já para solventes mais polares, como D_2O , o PIC só começa a ser observado em concentrações maiores ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), enquanto que em concentrações pequenas gera PISS, reforçando a ideia da influência do PIC na deuteração (Figuras A23-A28 em anexo).

A relação entre a menor polaridade do solvente levar a formação de pares iônicos mais fortemente ligados já havia sido demonstrada anteriormente na literatura ao compararem CD_2Cl_2 e $\text{DMSO}-d_6$.³² Como também a influência da interação entre cátion e ânion na deuteração de LIs para LI contendo H2. Observou-se que somente ocorreu deuteração em LIs que apresentaram forte interação do H2

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

com o ânion, aumentando a densidade eletrônica da posição C2, possibilitando a troca isotópica.⁹³

Tabela 5. Relação entre solvente, concentração e correlações de NOE para o BMMI·Im.

Entrada	Solvente	Conc. (mol·L ⁻¹)	Correlação de NOE ^[a]	Ver Figura X
1	CDCl ₃	0,2	Observada	A23
2	CDCl ₃	1	Fortemente Observada	15 e A24
3	DMSO- <i>d</i> ₆	0,2	Observada	A25
4	DMSO- <i>d</i> ₆	1	Fortemente Observada	A26
5	D ₂ O	0,2	Não observada	A27
6	D ₂ O	1	Observada	A28

^[a] Determinado por espectroscopia de RMN de ¹H, ¹H NOESY.

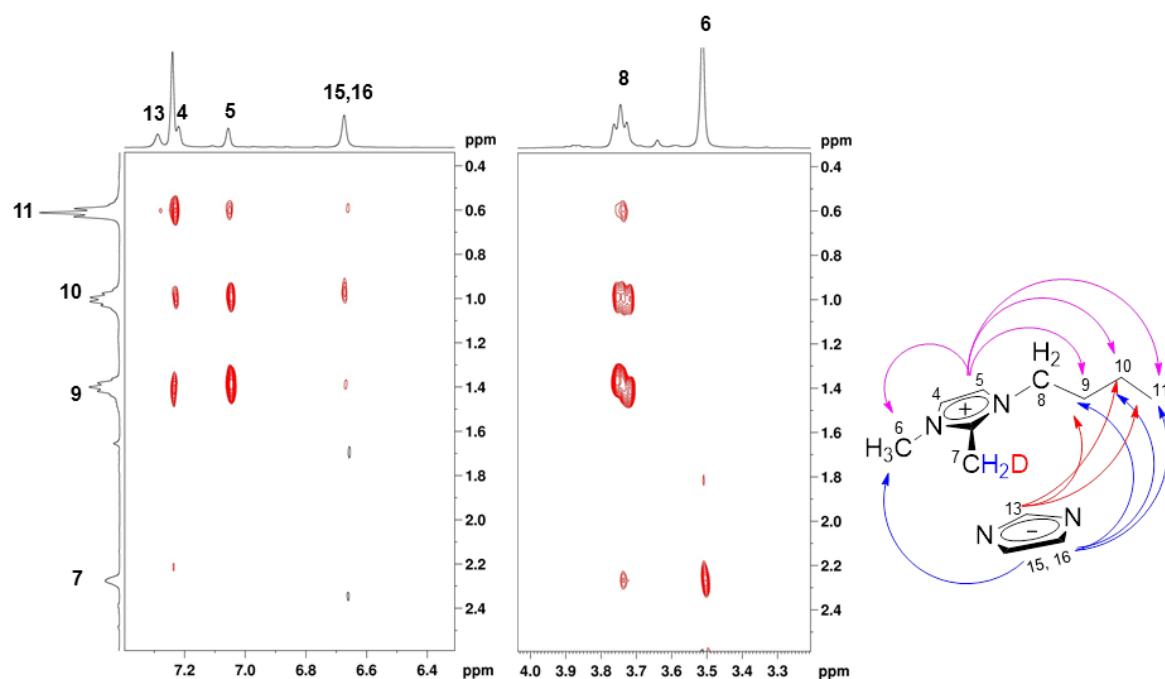


Figura 16. Mapa de contorno expandido do espectro de ¹H, ¹H-NOESY (400 MHz) do BMMI·Im em CDCl₃ (1 mol·L⁻¹).

Esta relação entre formação de par iônico e solvente já havia sido demonstrada em um trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa, através da utilização de cálculos teóricos de dinâmica molecular.¹⁷⁵ A distância mínima entre

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

cátion (BMMI) e ânion (Im) em clorofórmio, DMSO e água em função do tempo havia sido estudada (Figura 17). O par iônico foi mantido em contato em clorofórmio, e dissociado em água e DMSO. Sendo que houve a possibilidade de reencontro dos íons em DMSO por aproximadamente 5 ns. O mesmo resultado foi observado para o LI BMMI·HCO₃ (Figura 18).

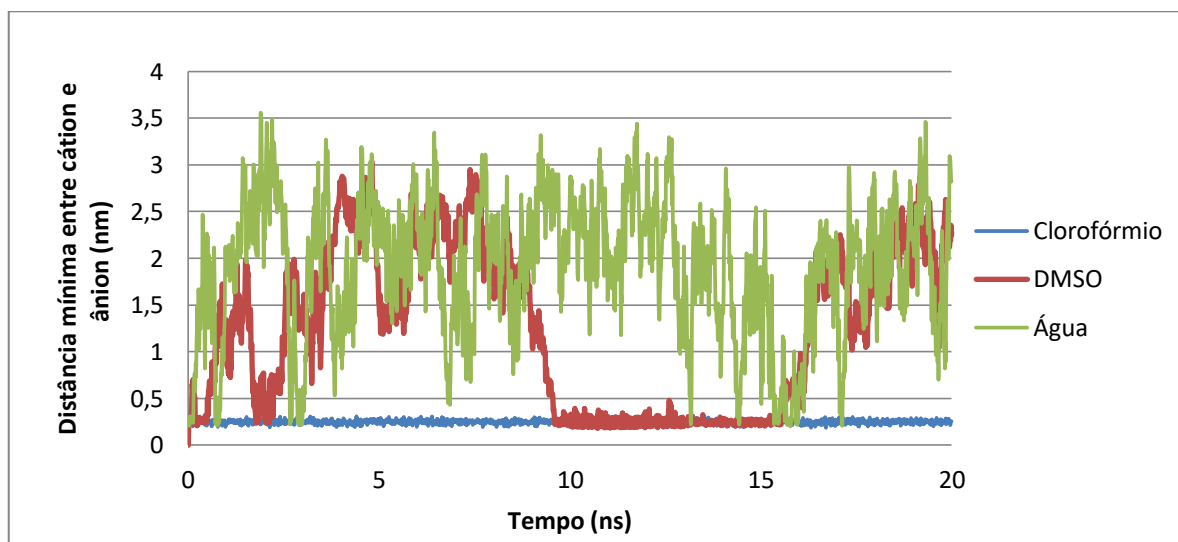


Figura 17. Evolução temporal da distância mínima entre cátion e ânion em diferentes solventes para o BMMI·Im simulada por dinâmica molecular.

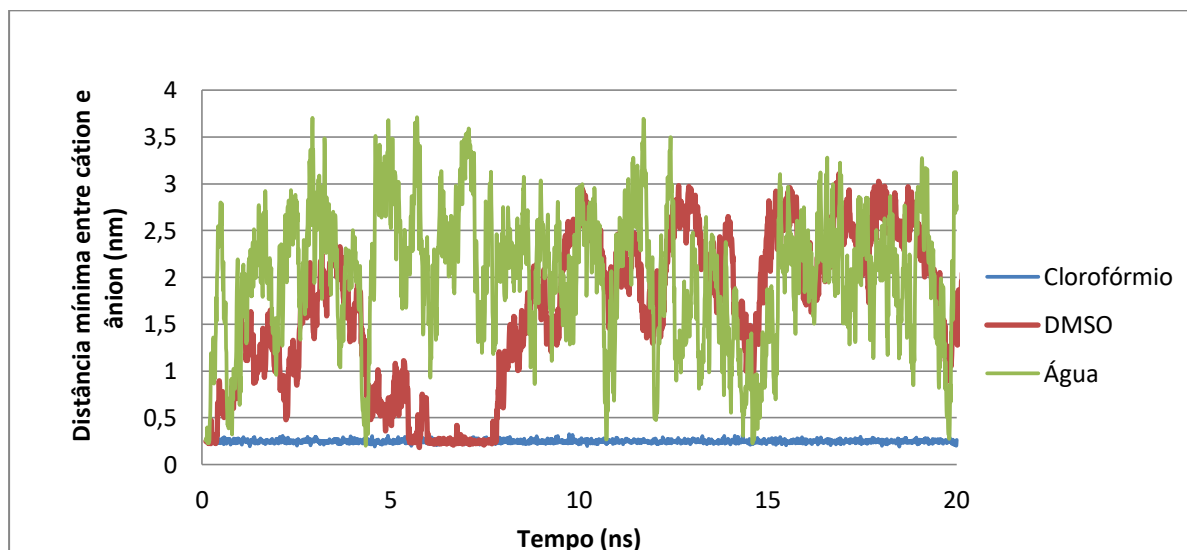


Figura 18. Evolução temporal da distância mínima entre cátion e ânion em diferentes solventes para o BMMI·HCO₃ simulada por dinâmica molecular.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

5.1.2 Estudo da Base Neutra

Assumindo o contato do par iônico, é provável que o ânion atue como catalisador de transferência de D entre o solvente e o cátion, devido à presença de hidrogênios ácidos em sua estrutura. Portanto, forte interação entre o cátion e o ânion torna os grupos OH e NH (do hidrogenocarbonato e prolinato, respectivamente) mais lábeis. Embora a troca H/D direta do solvente com cátion não pode ser inteiramente descartada, é mais plausível que estes ânions se comportem como uma base neutra, fornecendo D constantemente ao cátion ao longo de todo o processo de troca de H/D.⁶⁹ No caso destes dois ânions citados, isso pode ser comprovado pelo espectro de ^1H e ^2H do BMMI·HCO₃ e BMMI·Pro, onde o sinal correspondente ao OH e NH desaparecem e surge um sinal correspondente ao OD e ND (Figuras 12b e 19, respectivamente).

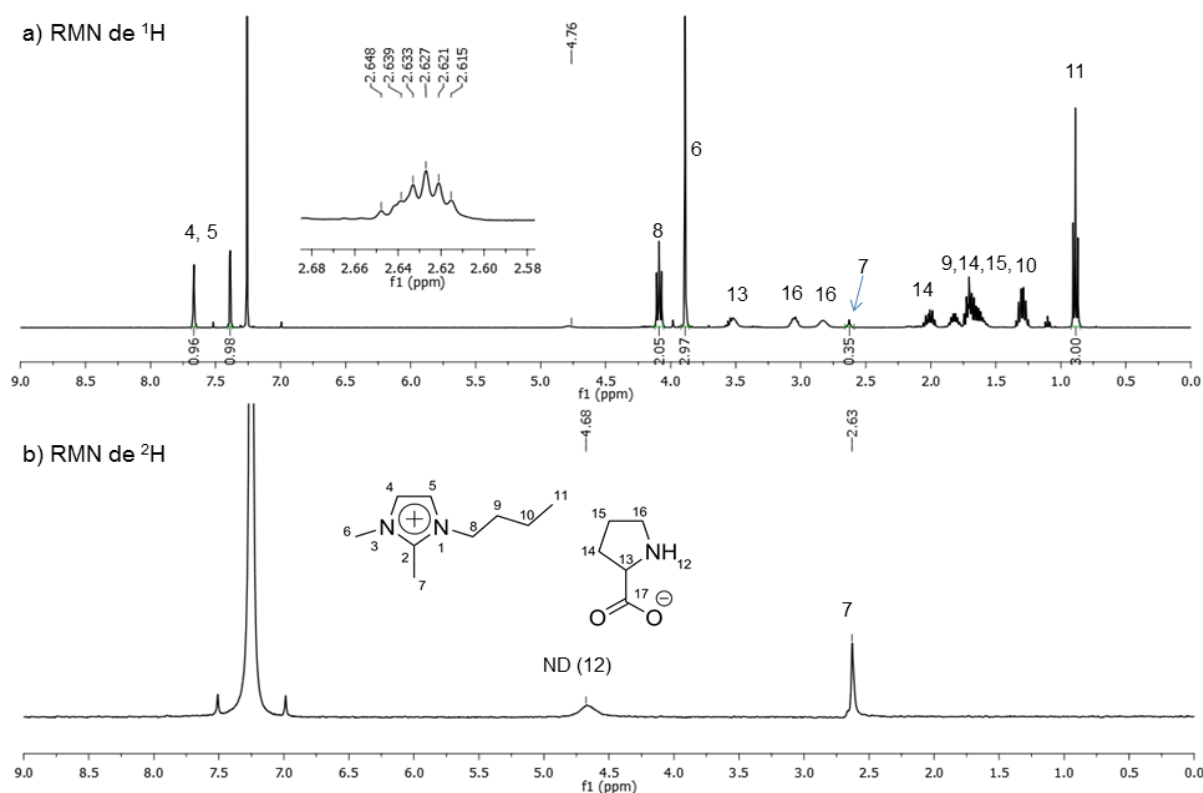


Figura 19. Espectros de RMN do BMMI·Pro (0,2 mol·L⁻¹) em CDCl₃: (a) ^1H (400 MHz) e (b) ^2H (61,4 MHz).

No entanto, para o ânion imidazolato não há H lábil “extra” para promover a catálise da reação de troca H/D, visto que mesmo quando a posição C2 (prevista como a mais ácida) está substituída por um grupo CH₃, como no caso do ânion

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

Melm, ocorre essa deuteração (Figura 20). Assim sugere-se a necessidade de algum H ácido, que fosse capaz de ativar o catalisador.

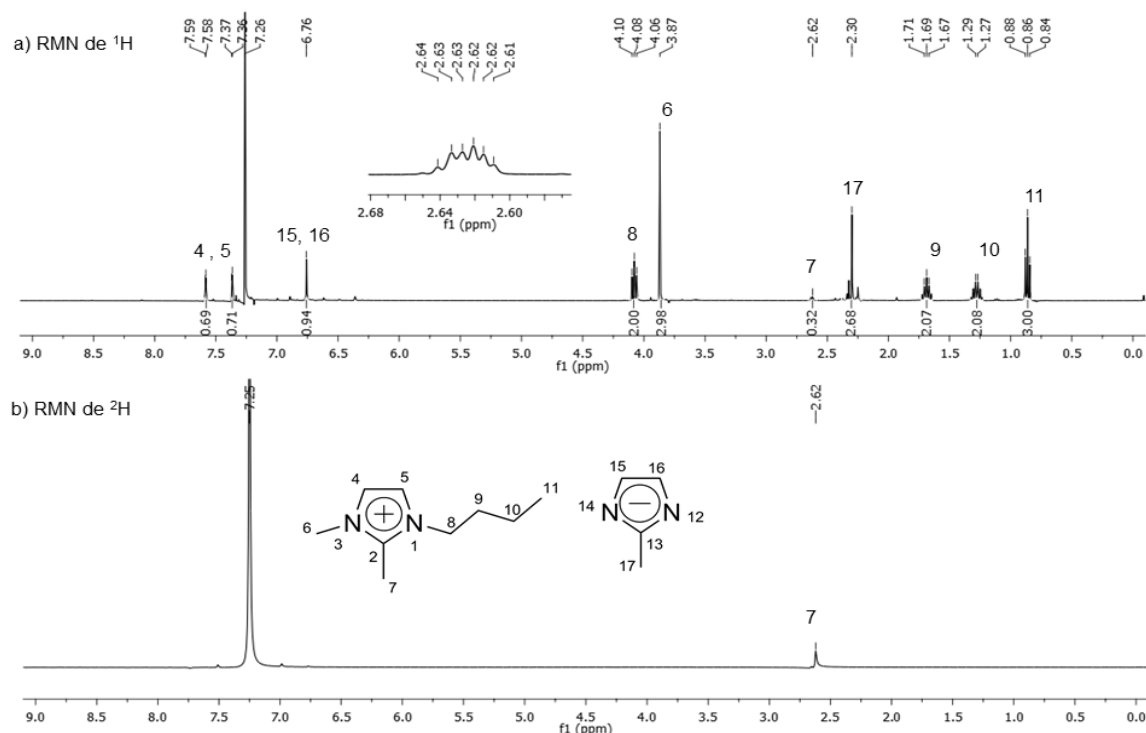


Figura 20. Espectros de RMN do BMMI·Melm (0,2 mol·L⁻¹) em CDCl₃: (a) ¹H (400 MHz) e (b) ²H (61,4 MHz).

No intuito de analisar melhor o comportamento do ânion imidazolato, foi testada a formação de cristais adequados para difração de Raios X de monocristal. Todavia, não foi possível obter cristais do BMMI·Im, devido ao seu baixo ponto de fusão (23 °C). Entretanto, o MMMI·Im apresentou maior ponto de fusão (36 °C), sendo sólido à temperatura ambiente. Com isso, foi possível obter cristais de MMMI·Im através da evaporação lenta de acetonitrila, os quais foram analisados por difração de Raios X de monocristal. Com a análise foi possível observar a estrutura de um complexo entre o LI e uma molécula de água, [MMMI·Im]·[H₂O] (Figura 21). A partir da Figura 21a fica evidente que cada cátion imidazólio tem forte interação com o ânion imidazolato através de interações $\pi+\pi^-$, com seus anéis imidazólios antiparalelos entre si. Os dois anéis de cinco membros apresentam uma conformação quase totalmente antiparalela entre o anel do cátion e do ânion (Figura 20b). Outro aspecto relevante de ser comentado é a presença de uma molécula de

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

água presa no interior da rede iônica através de ligações de H envolvendo o H da molécula de água e os nitrogênios (N9 e N11) de dois ânions imidazolatos distintos. A partir destes dados obtidos, a interação entre o LI e a água passou a ser objeto de estudo deste trabalho.

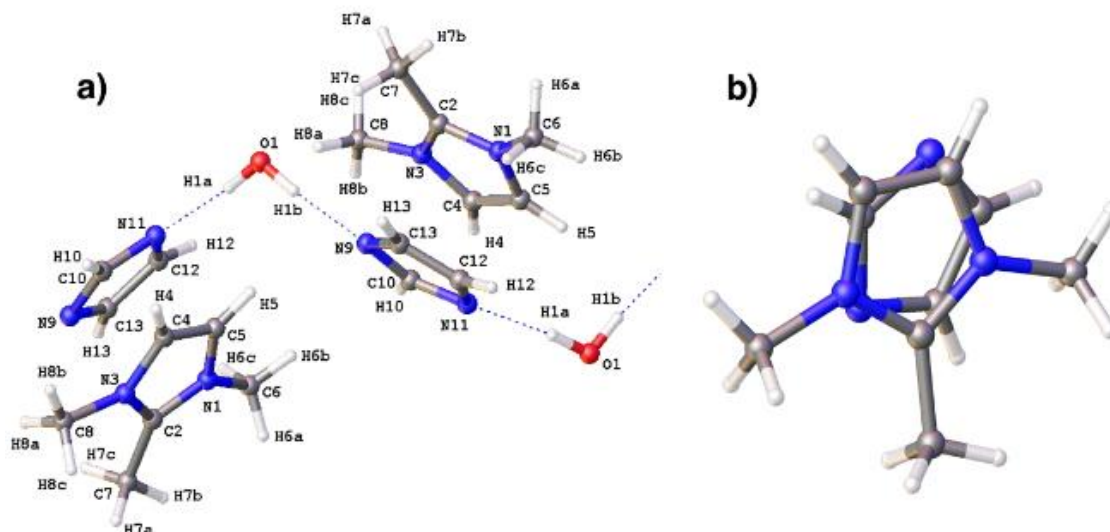


Figura 21. Estrutura proposta através da difração de Raios X do MMMI·Im contendo uma molécula de água unida por ligações de H na estrutura cristalina do LI (a); estrutura antiparalela dos anéis imidazólio-imidazolato (b). ($O1-H1A-N11 = 172 (2)^\circ$, $O1-N11 = 2,780(16) \text{ \AA}$; $O1-H1B-N9 = 170 (2)^\circ$, $O1-N9 = 2,8335 (17) \text{ \AA}$).

5.1.2.1 Estrutura e comportamento do complexo água@LIs em solução

Primeiramente, o experimento de $^1H, ^1H$ -NOESY em $DMSO-d_6$ anteriormente citado foi estendido para os demais ânions. A Figura 22, do mapa de contorno do espectro de 2D-NOESY do MMMI·Im em $DMSO-d_6$ ($1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$), além de mostrar o PIC, mostra um sinal extra em 7,27 ppm, correspondente à esta molécula de água interagindo fortemente com o LI. Além disso, o sinal de HDO apresentou correlação em fase oposta a correlação do NOE, provando que esta espécie está sofrendo troca química (H/D) com o grupo C7 (metila).¹⁸⁰⁻¹⁸¹ O mesmo efeito foi observado para o LI BMMI·Im, BMMI·Melm e BMMI·Pir, em que o sinal da água apareceu em 6,58 ppm, 5,11 ppm e 4,52 ppm, respectivamente (Figuras 23-25). Esse resultado indica que, para estes LIs, a água está diretamente relacionada com o mecanismo da reação. Comparando o deslocamento químico do sinal de HDO em DMSO nos

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

ânions Pir, Melm e Im, observamos uma ordem crescente no sentido Pir (4,52 ppm) < Melm (5,11 ppm) < Im (6,58 ppm). Fato que concorda com a porcentagem de deuteração da posição C7 observada em CDCl_3 (Pir = 84 < Melm = 89 < Im = 91%, Tabela 3, entradas 3, 9, 8 respectivamente). Isso demonstra a importância da acidez do H, reforçando a teoria da base neutra com H lábil. Nota-se que o sinal da água dificilmente pode ser detectado no caso de outros solventes orgânicos sugerindo uma troca de H/D muito rápida dos solventes deuterados gerando as formas HDO e D_2O , não observáveis no RMN de ^1H . Por fim, percebe-se que outros LIs podem apresentar interação com a água, como visto para o $\text{BMMI} \cdot \text{OAc}$, mas é incapaz de efetuar trocas isotópicas devido a menor acidez do H (3,83 ppm) (Figura A31).

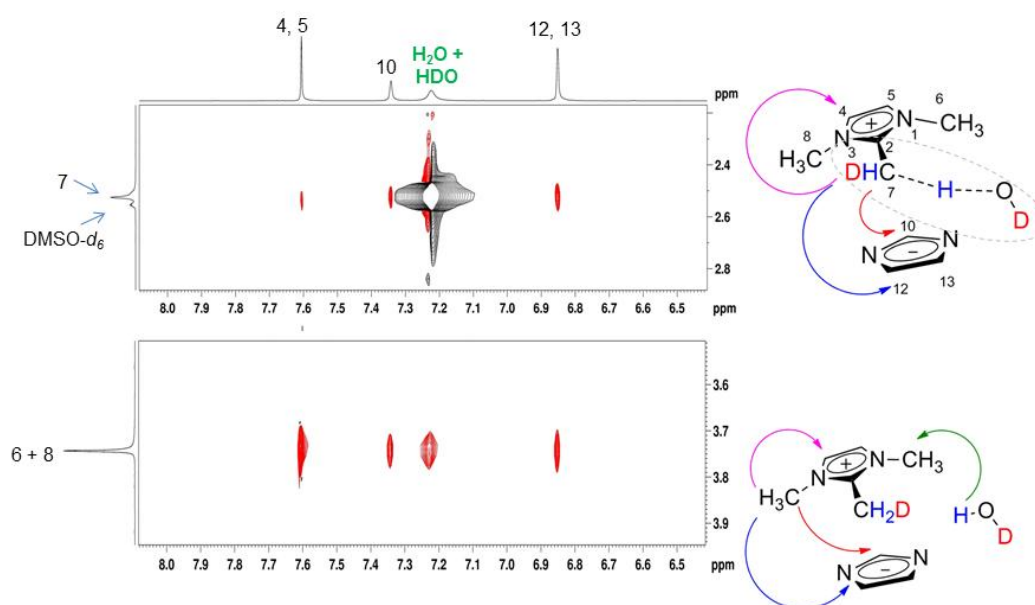


Figura 22. Mapa de contorno expandido do espectro de ^1H , ^1H -NOESY (400 MHz) do complexo supramolecular $[\text{MMMI-Im}] \cdot [\text{HDO}]$ em $\text{DMSO-}d_6$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), PIC.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

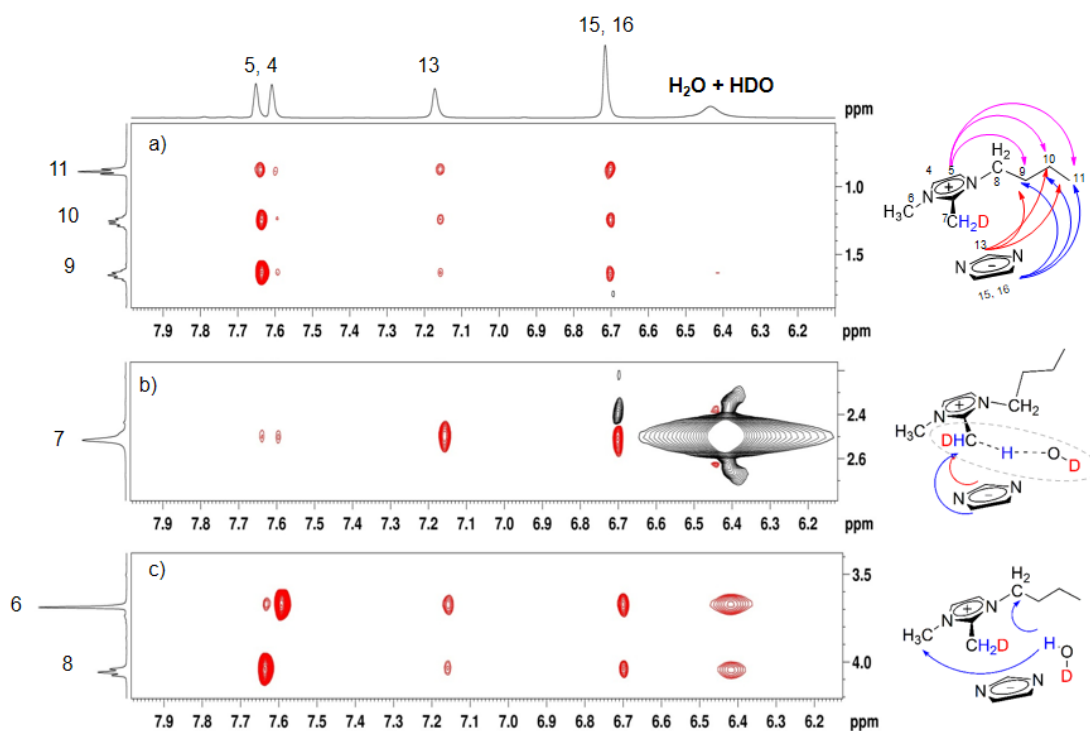


Figura 23. Mapa de contorno expandido do espectro de $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY (400 MHz) do complexo supramolecular $[\text{BMMI} \cdot \text{Im}] \cdot [\text{HDO}]$ em $\text{DMSO}-d_6$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), PIC.

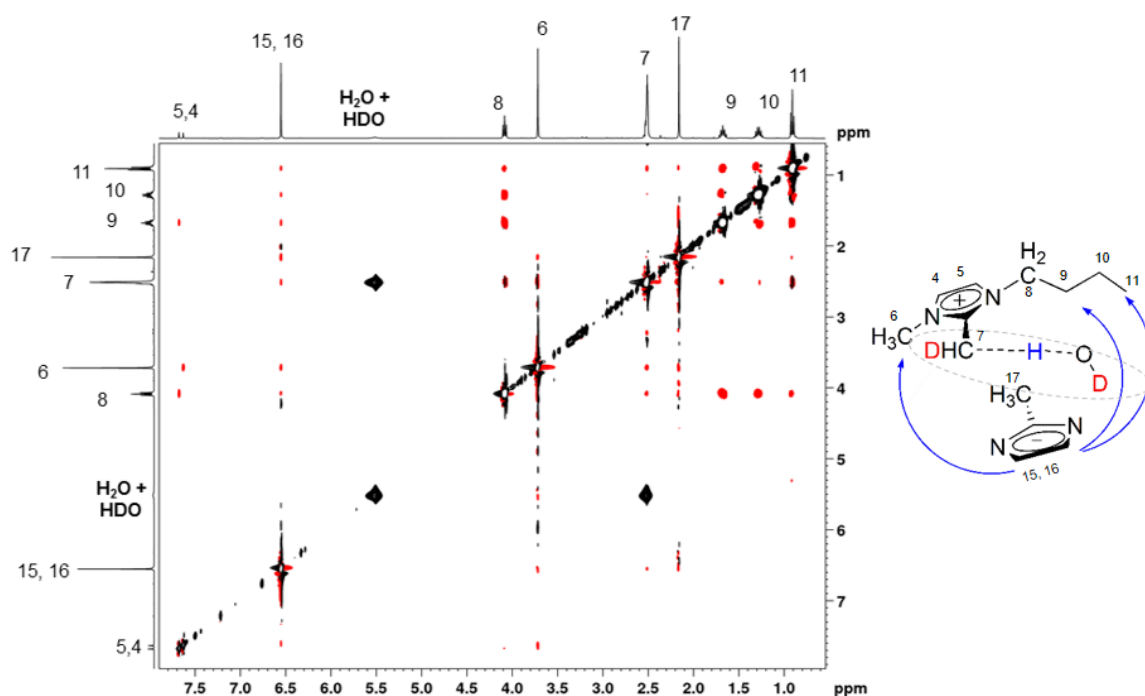


Figura 24. Mapa de contorno do espectro de $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY (400 MHz) do complexo supramolecular $[\text{BMMI} \cdot \text{MeIm}] \cdot [\text{HDO}]$ em $\text{DMSO}-d_6$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), PIC.

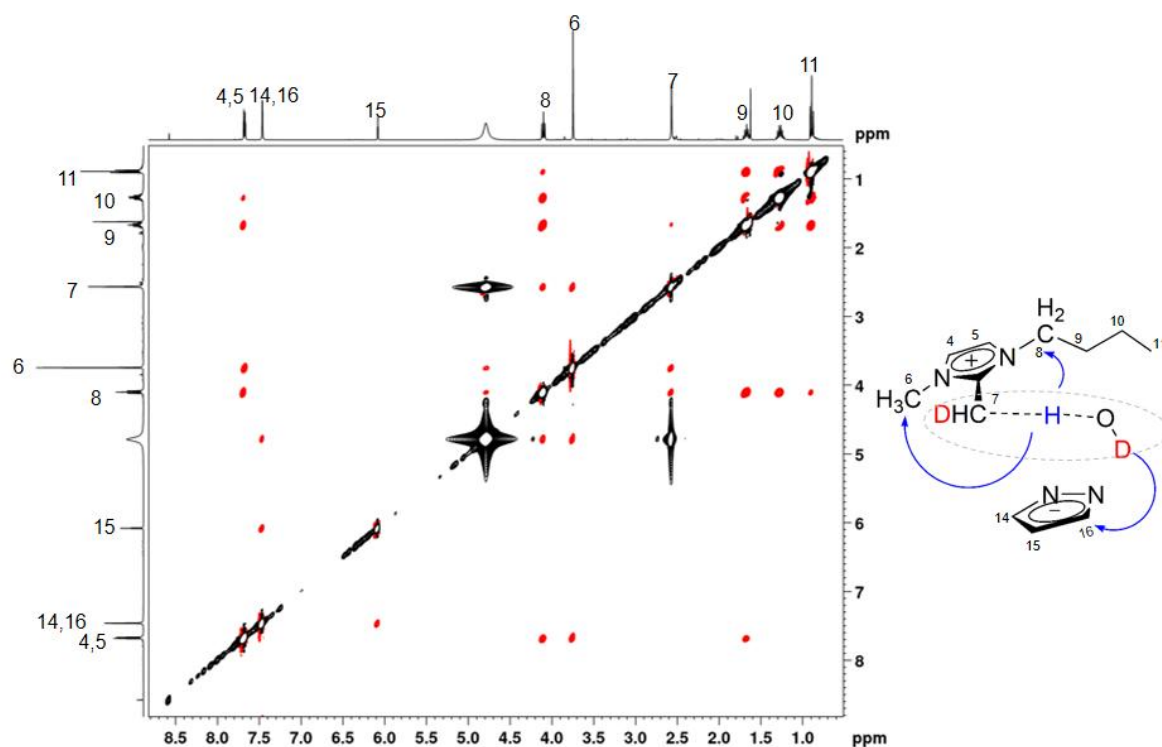


Figura 25. Mapa de contorno do espectro de ^1H , ^1H -NOESY (400 MHz) do complexo supramolecular [BMMI-Pir].[HDO] em $\text{DMSO}-d_6$ ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), PIC.

Voltando a observar a Figura 22, é importante ressaltar que as correlações mais intensas são entre HDO e grupos metila do cátion (N-CH_3). São estes os sítios preferenciais para interações cátion-ânion, em que a água está localizada perto das substituições do cátion C6, C7 e C8 e também perto dos N do ânion imidazolato. Tal arranjo estrutural é semelhante a estrutura do cristal observado na difração de Raios X. Portanto, a água confinada neste ambiente iônico restrito é ativada e atua como catalisador da reação de troca H/D. Esta água confinada pode ser relacionada a uma importante estrutura supramolecular chamada de *guest@host* (hóspede@hospedeiro). Nesta estrutura, uma pequena molécula (denominado de convidado ou hóspede - H_2O) está inserida em uma molécula maior (denominado de hospedeiro - par iônico do LI) formando uma unidade ainda maior, mas ambas não estão covalentemente ligadas. Normalmente, o hospedeiro proporciona uma gaiola que circunda completamente o convidado, como ocorre no caso da água que se acomoda no volume livre do LI.¹⁸²

Paralelamente, foi possível observar que a adição de H_2O ($25 \mu\text{L}$) à amostra de RMN contendo MMMI-Im em $\text{DMSO}-d_6$ desloca o sinal do ^1H da água, que estava

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

inicialmente em 7,18 ppm para 4,83 ppm (Figura 26). Sendo que não foi verificada a presença de água residual do DMSO- d_6 usualmente observada em 3,33 ppm.¹⁸³ Este comportamento foi confirmado por RMN de ^2H (ver Figura A34), no qual o sinal do HDO é deslocado 6,77 para 4,82 ppm após a adição de H_2O .

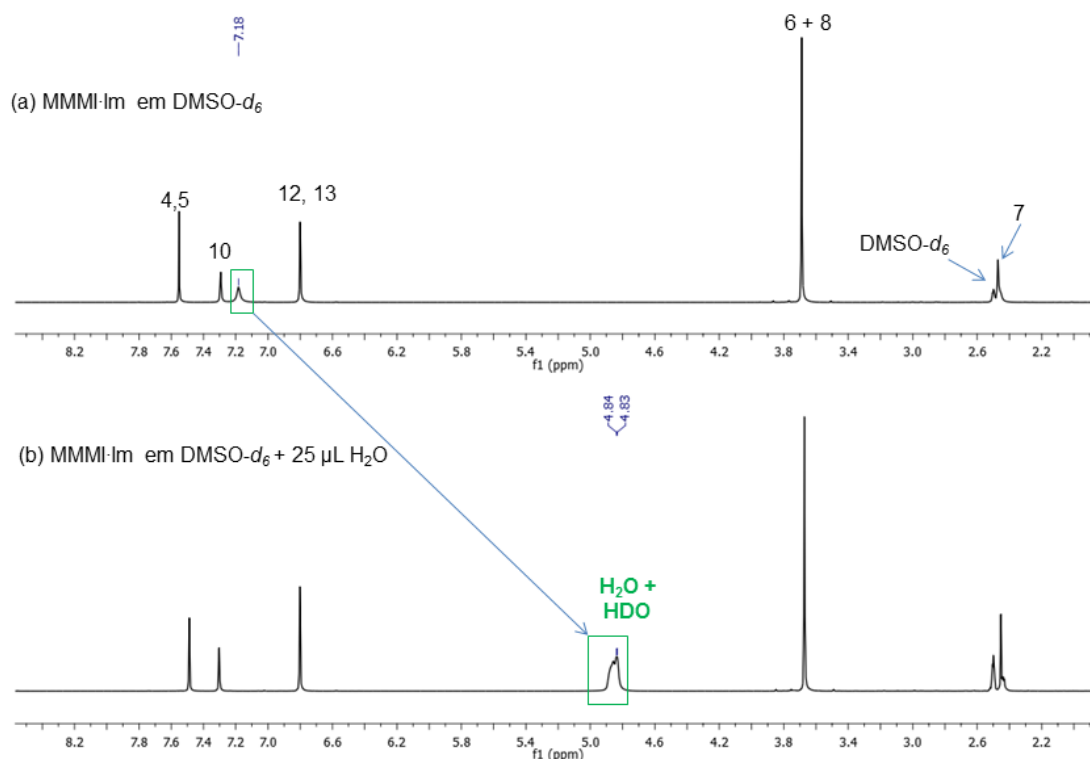
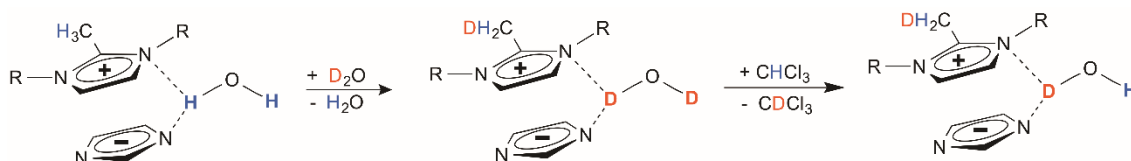


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do MMMI-Im em DMSO- d_6 ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 72 h: sem a adição de H_2O (a), com adição de $25\text{ }\mu\text{L}$ de H_2O (b).

Além disso, o efeito da ativação de água foi estudado em outro experimento onde o BMMI-Im foi dissolvido em D_2O , seco e em seguida tratado com CHCl_3 , fornecendo CDCl_3 , provando a capacidade do LI hidratado atuar como agente de transferência de deutério (Esquema 5 e Figuras 27-28).



Esquema 5. Água confinada no LI como agente de transferência de D.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

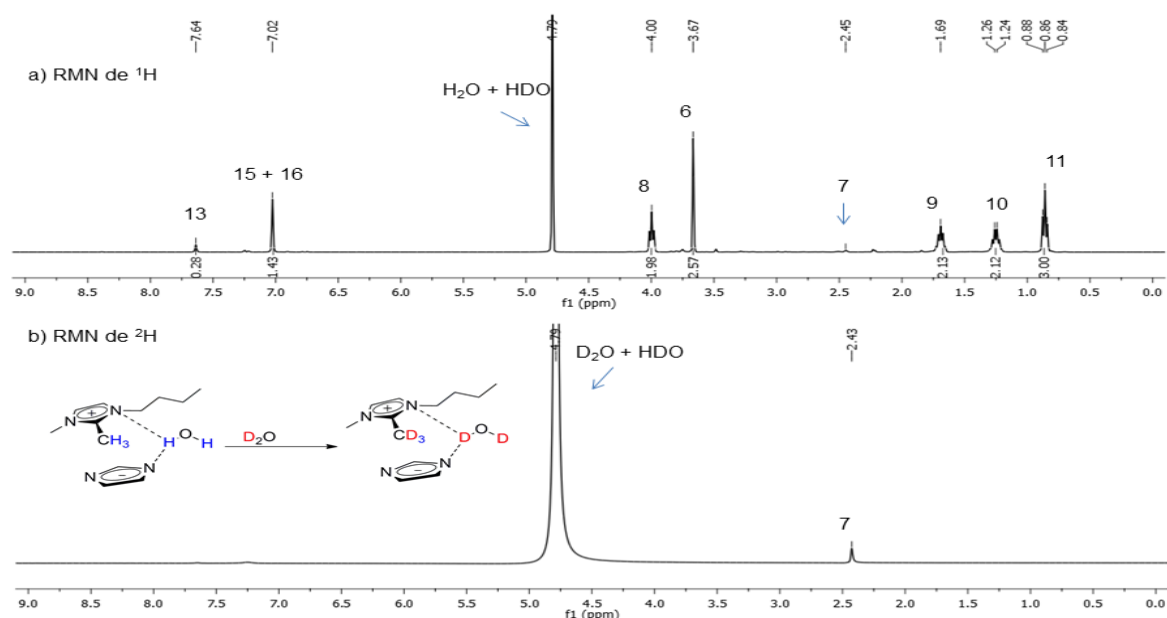


Figura 27. Espectros de RMN do BMMI-Im em D_2O (prova deuteração completa): (a) 1H (400 MHz) e (b) 2H (61,4 MHz).

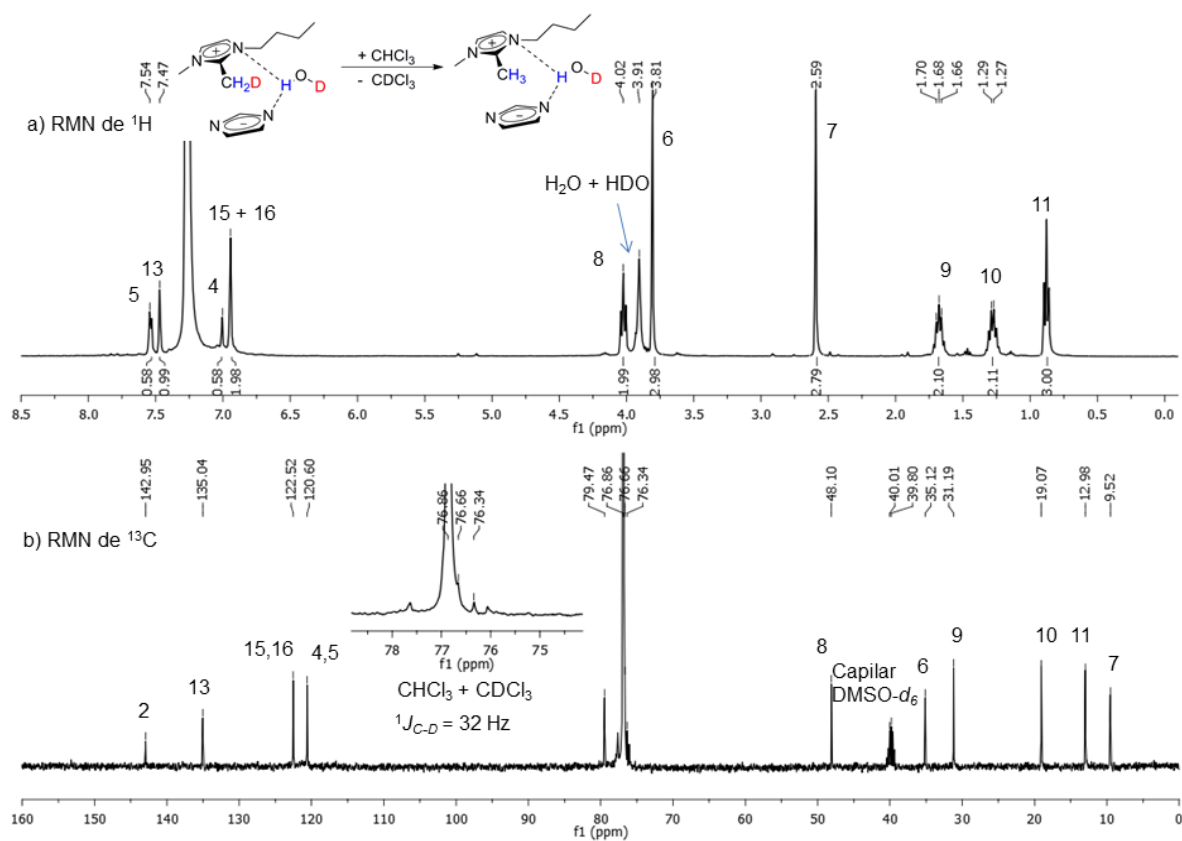
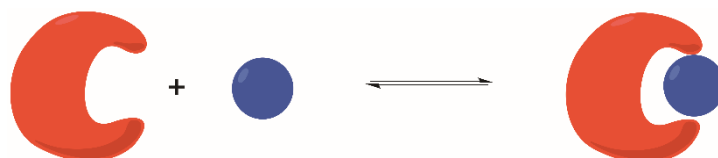


Figura 28. Espectros de RMN do BMMI-Im deuteroado em $CHCl_3$ (capilar de $DMSO-d_6$) (prova deuteração do $CHCl_3$ via LID): (a) 1H (400 MHz) e (b) ^{13}C (100 MHz).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

Nestes casos, em que a interação LI/água pode ser detectada por RMN, o LI parece estar "congelado" com a molécula de água em uma gaiola de LI. Este arranjo pode ser representado por uma gaiola *guest@cage*, porque a água está completamente cercada pelo hospedeiro durante este curto período de tempo.¹⁸⁴ Porém, em escalas de tempo mais longas, os pares iônicos do LI podem se separar, podendo liberar o convidado (H₂O) (Esquema 6).



Esquema 6. Esquema gráfico para a formação do complexo hóspede (água-azul) @hospedeiro (PIC-vermelho).

O mesmo modelo supramolecular pode ser estendido a outros casos, como no caso do dióxido de carbono. Relatos demonstram que as forças dispersivas e ligações de hidrogênio do imidazólio em LIs clássicos (BMI·BF₄ e BMI·PF₆) não são afetadas pela inclusão da molécula de CO₂, mantendo o PIC.^{50, 104} Igualmente, a mesma função da água pode explicar a oxidação de nanopartículas de ferro para nanopartículas FeO em LIs imidazólio livres de oxigênio,¹⁸⁵ ou a estabilização de enzimas em altas temperaturas.¹⁸⁶

A fim de confirmar a formação do complexo LI@H₂O, foram realizados simulações de dinâmica molecular dos pares de íons MMMI·Im e BMMI·Im com uma única molécula de água em clorofórmio.¹⁴⁹ A evolução temporal das distâncias mínimas entre qualquer átomo do cátion e do ânion ou da molécula de água pode ser vista na Figura 29. Ao longo do tempo de simulação de 60 ns, observa-se que o par iônico formado pelo ânion imidazolato com ambos os cátions (MMMI e BMMI) permanece estável em clorofórmio. Além disso, a molécula de água mantém contato com o cátion durante a simulação, havendo apenas curtos períodos de separações entre eles.

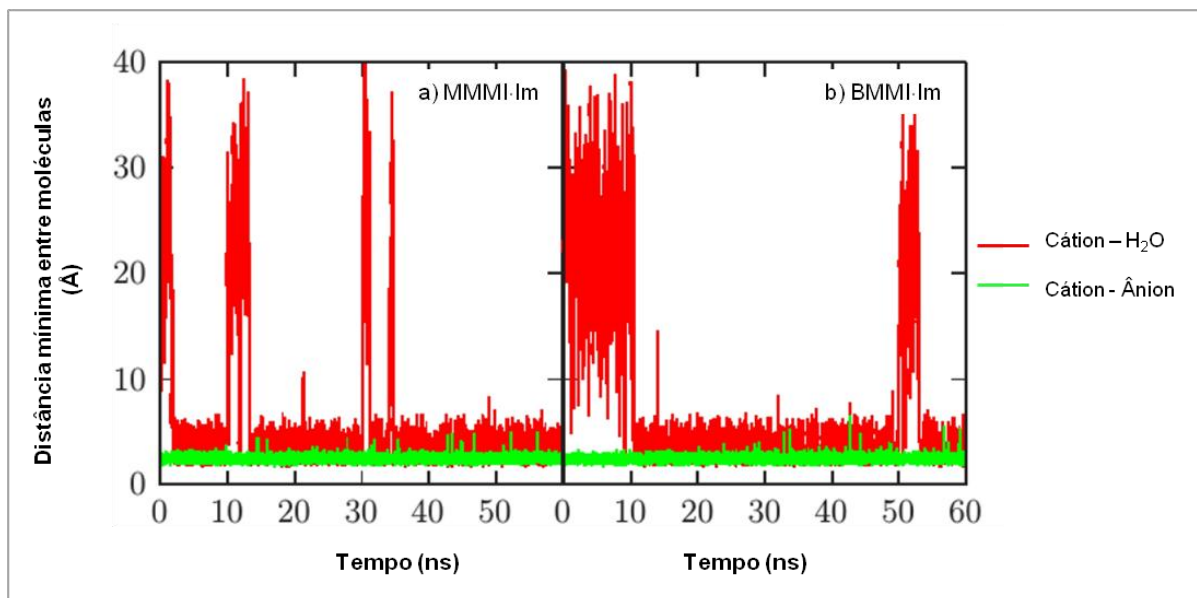


Figura 29. Evolução temporal da distância mínima entre cátion e ânion (verde) e entre cátion e uma molécula de H₂O (vermelho) em clorofórmio. a) MMMI-Im (painel da esquerda), b) BMMI-Im (painel da direita), simulado por dinâmica molecular.

As simulações foram iniciadas com o par iônico do LI associado e com posterior adição do solvente na caixa cúbica. Foram utilizadas funções de distribuição radial para pares de átomos com a finalidade de obter informações estruturais. Estas funções correspondem a distribuições de probabilidade para distâncias interatômicas entre os átomos dos compostos simulados.

5.1.3 Cálculos Teóricos de DFT

Com auxílio dos cálculos de dinâmica molecular¹⁴⁹ e também dos dados obtidos da difração de Raios X, foi possível prever a região com maior probabilidade da molécula de água ser encontrada. Partindo destes dados preliminares, a otimização da geometria para o BMMI-Im com seus anéis imidazólicos paralelos e antiparalelos foi realizada (Figuras 30a-b). Em seguida uma molécula de água foi adicionada a cada estrutura em diferentes posições possíveis e a otimização da estrutura para o cálculo de energia foi realizada (Figuras 31a-d). As energias mínimas obtidas nos cálculos em Hartree foram convertidas para kcal·mol⁻¹ e comparadas entre si, sendo que a molécula mais estável de cada estrutura foi tomada como zero e a outra molécula calculada pela diferença em relação a esta.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

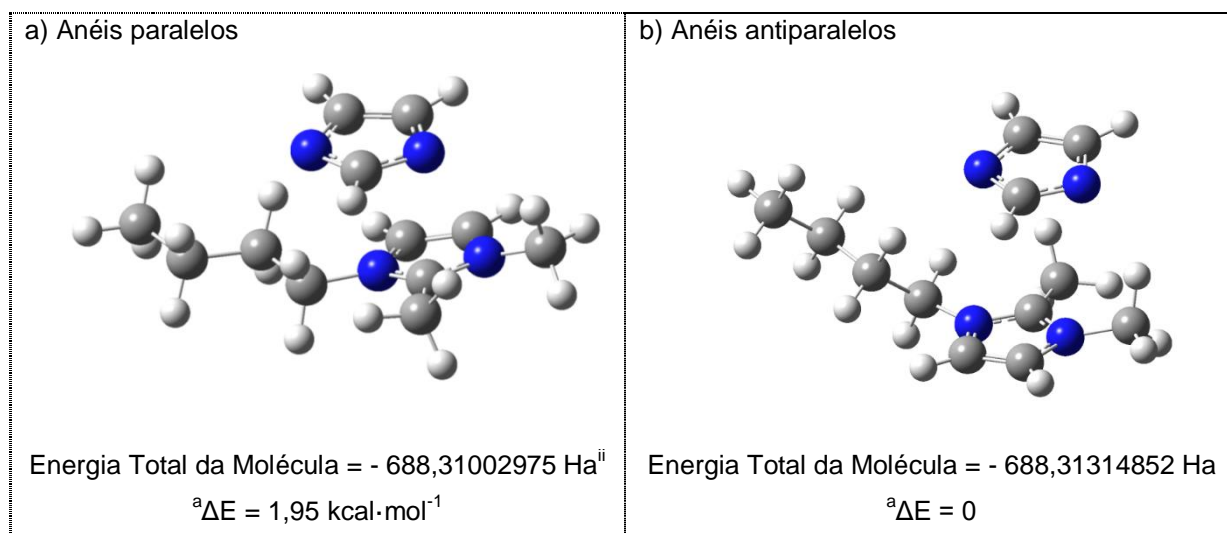


Figura 30. Estrutura otimizada obtida por cálculos de DFT (ω B97X-D/spaug-cc-pvtz) do par iônico BMMI-Im puro (seco): (a) com anéis imidazólios paralelos entre si; (b) com anéis imidazólios antiparalelos entre si. ^[a] Diferença energética entre as configurações, considerando a mais estável como zero.

A partir das Figuras 30 e 31, que demonstram os valores de energia das estruturas de LIs que estão em pontos mínimos de energia, foi possível observar que a estrutura com os anéis imidazólios anti-paralelos foi a mais estável, concordando com os dados experimentais da difração de Raios X do BMMI-Im, anteriormente descrito. No caso do par iônico puro, sem a adição da molécula de água, observa-se uma estabilização de $1,95 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para os anéis $\pi^+-\pi^-$ antiparalelos (Figura 30b) em relação aos anéis com a configuração paralela (Figura 30a). Com a adição da água, mais uma vez, as estruturas com anéis $\pi^+-\pi^-$ antiparalelos são mais estáveis (Figura 30b e 30d) em relação as configurações com anéis paralelos (Figura 30a e 30c). Além disso, é possível observar que o composto é mais estável quando a molécula de água se encontra ao lado do substituinte N-CH₃ do cátion. Sendo $1,89 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ mais estável do que a água ao lado do N-Bu para a estrutura paralela e $0,66 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a estrutura antiparalela. Isso pode estar associado ao menor impedimento estérico, referente ao menor substituinte.

ⁱⁱ Ha = Hartree (1 Ha = $627,503 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

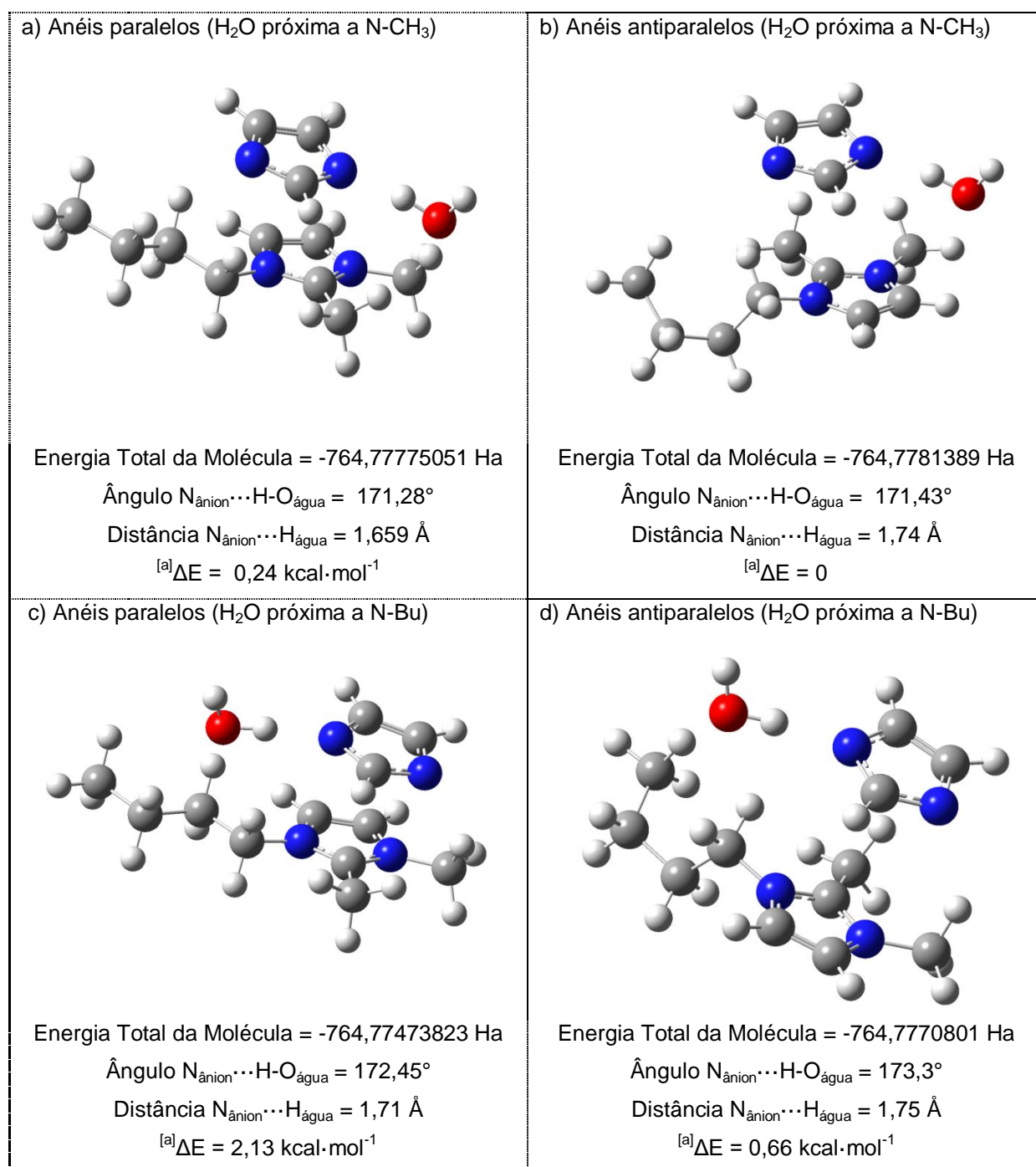


Figura 31. Estrutura otimizada obtida por cálculos de DFT ($\omega\text{B97X-D/spaug-cc-pvtz}$) do par iônico hidrato ($[\text{BMML-Im}]\cdot[\text{H}_2\text{O}]$): (a,c) com anéis imidazólicos paralelos entre si; (b,d) com anéis imidazólicos antiparalelos entre si; (a,b) com molécula de água próxima a N-CH_3 ; (c,d) com molécula de água próxima a N-Bu . $^{[a]}$ Diferença energética entre as configurações, considerando a mais estável como zero.

Em todas as estruturas calculadas o ângulo entre o N do ânion e o OH da água está próximo a 180° (variando entre 171 e 173°). Além disso, a distância entre

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

o átomo de N do ânion e H da água está entre 1,65 e 1,75 Å, ambas as características comuns em ligação de H.¹³¹ Sendo assim, foi calculado o valor da interação entre LI e H₂O no complexo hidratado a fim de observar a força da interação (ΔE_{LH}). Previamente foi otimizada a estrutura da água isolada (Tabela A1 em anexo) e obtendo um valor mínimo de energia para a molécula. Em seguida, o cálculo da diferença entre a energia otimizada do LI isolado (E_{LI}) somado ao valor mínimo de energia da H₂O isolada ($E_{\text{H}_2\text{O}}$) foi comparado com o valor de energia obtido para o complexo [LI]·[H₂O] ($E_{\text{LI} \cdot \text{H}_2\text{O}}$). Desse modo, é possível obter o valor referente a interação do LI com a molécula de água (Tabela 6, Equação 19).⁴⁰

$$\Delta E_{\text{LH}} = (E_{\text{LI}} + E_{\text{H}_2\text{O}}) - (E_{\text{LI} \cdot \text{H}_2\text{O}}) \quad (19)$$

Tabela 6. Força de interação de H no complexo [BMML·Im]·[H₂O] calculada por DFT (ω B97X-D/spaug-cc-pvtz).

Entrada	Anéis imidazólicos	$E_{\text{LI}} + E_{\text{H}_2\text{O}}$ (kcal·mol ⁻¹) ^[a]	$E_{\text{LI} \cdot \text{H}_2\text{O}}$ (kcal·mol ⁻¹) ^[b]	ΔE_{LH} (kcal·mol ⁻¹)
1	Paralelo ^[c]	-764,750	-764,778	17,6
2	Paralelo ^[d]	-764,750	-764,775	15,7
3	Antiparalelo ^[c]	-764,753	-764,778	15,9
4	Antiparalelo ^[d]	-764,753	-764,777	15,2

^[a] Energia total da molécula do LI isolado + Energia total da molécula de água. ^[b] Energia total da molécula do complexo [LI]·[H₂O]. ^[c] Molécula de água próxima a N-CH₃. ^[d] Molécula de água próxima a N-Bu.

Percebe-se que todos os complexos [LI]·[H₂O] são mais estáveis do que o LI isolado. Sendo que todas as diferenças de energia são maiores que 15 kcal·mol⁻¹ mostrando que há uma ligação de H com força entre moderada e forte entre LI e água.¹³¹

A partir destes resultados preliminares, os cálculos de energia mínima através de cálculos de DFT foram estendidos para outros LIs puros e na forma de complexo hidratado. Para todos os casos a molécula de água foi testada somente próxima ao lado N-CH₃ da cadeia alquílica do cátion. Os valores das energias dos compostos e da força de interação de H no complexo [LI]·[H₂O] podem ser vistos na Tabela 7.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

Tabela 7. Valores da energia mínima total da molécula de LI e força de interação de H no complexo [LI]·[H₂O] calculadas por DFT (ωB97X-D/spaug-cc-pvtz).

Entrada	LI	E _{LI} (Ha) ^[a]	E _{LI·H₂O} (Ha) ^[b]	ΔE _{LH} (kcal·mol ⁻¹) ^[c]
1	MMMI·Im P ^[d]	-570,358	-646,825	17,3
2	MMMI·Im AP ^[e]	-570,36	-646,827	16,7
3	BMMI·Im P	-688,310	-764,778	17,6
4	BMMI·Im AP	-688,313	-764,778	15,9
5	BMMI·MeIm P	-727,631	-804,099	17,1
6	BMMI·MeIm AP	-727,635	-804,100	16,1
7	BMMI·Pir P	-688,294	-764,760	16,2
8	BMMI·Pir AP	-688,291	-764,756	16,1

^[a] Energia total da molécula do LI puro. ^[b] Energia total da molécula do complexo [LI]·[H₂O].

^[c] ΔE_{LH} = (E_{LI} + E_{H₂O}) – (E_{LI·H₂O}) ^[d] P = cátion e ânion com anéis Paralelos. ^[e] AP = cátion e ânion com anéis Antiparalelos. (Figuras A35-A37).

É claramente observada uma maior estabilidade dos compostos quando hidratados, reafirmando a possibilidade de formação dos complexos *guest@host*. O que pode ser explicado pela tendência visível de formação de fortes ligação H, tendo uma diminuição na energia total do sistema acima 15,9 kcal·mol⁻¹ (Tabela 7).¹³¹ Além disso, as estruturas onde os anéis imidazólios se encontram antiparalelos entre si demonstraram-se preferenciais para a maioria dos LIs, exceto para o BMMI·Pir, que encontrou uma estabilização maior em uma estrutura intermediária entre paralelo e forma de T (Figura A37). A forte interação com a H₂O reforça a ideia destes sais serem higroscópicos.⁵⁴

5.1.4 Mecanismo Geral Proposto

Após provar a necessidade do PIC e a atuação do ânion como base neutra na catálise da reação, especialmente na presença de água no sistema, um mecanismo reacional foi proposto. Primeiramente ocorre a deuteração do ânion, através de contato direto com o solvente deuterado (fonte de deutério). Este ânion atua como base neutra transferindo seu ²H para a posição C7 do anel imidazólio do cátion, em um processo contínuo. No caso do ânion imidazolato, metilimidazolato e pirazolato, há uma forte interação com o cátion imidazólio, e não há H ácido extra para

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

promover a catálise da reação de troca H/D. É interessante notar que para estes casos é necessária uma pequena quantidade de água para ativar o catalisador (Figura 32). No entanto, não podemos descartar a possibilidade da água também atuar no mecanismo da reação nos demais ânions (HCO_3^- e Pro^-). A transferência de próton entre o cátion e o ânion já foi descrita na literatura através de cálculos teóricos como sendo energeticamente possível.¹⁸⁷

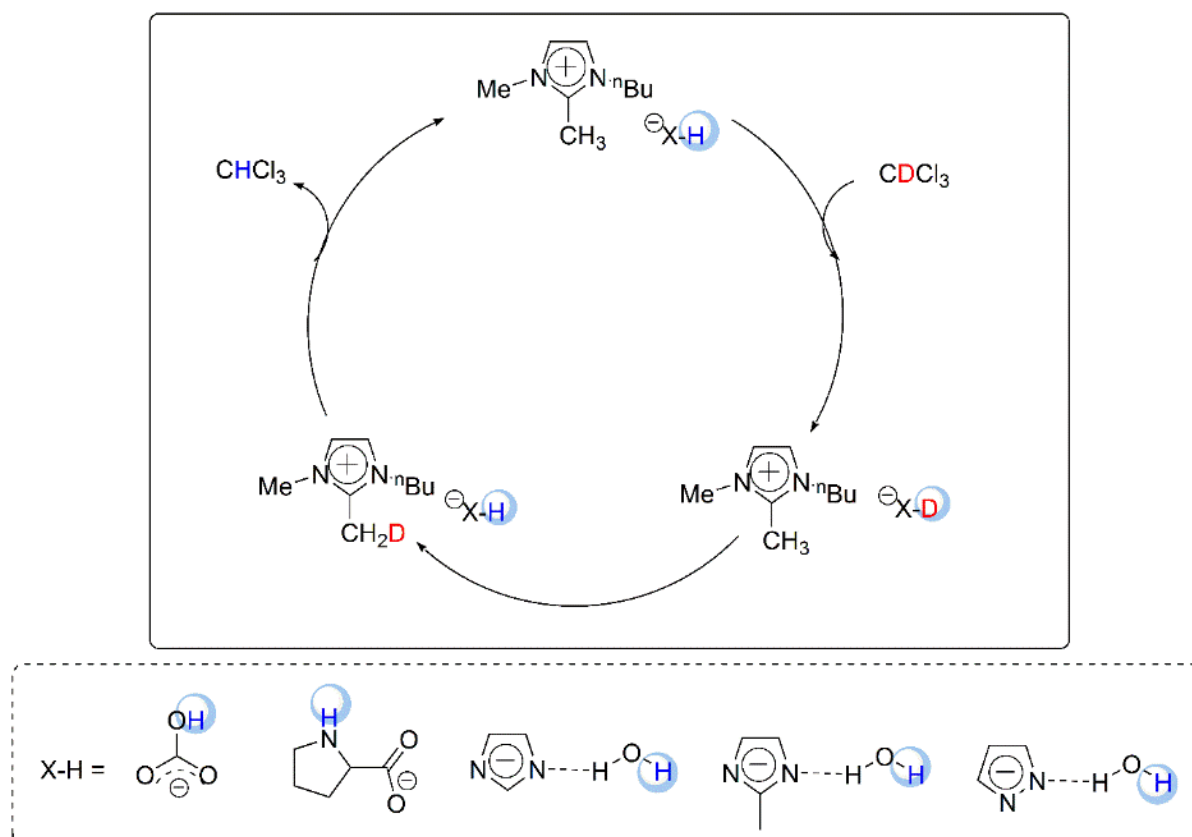


Figura 32. Caminho de reação proposto para a troca H/D nos LILs promovido pelo ânion.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE II: APLICAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS NA CATÁLISE DE REAÇÕES DE DEUTERAÇÃO DE SUBSTRATOS

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

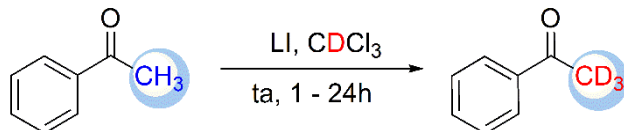
5.2 CATÁLISE DE REAÇÕES DE DEUTERAÇÃO DE SUBSTRATOS

Observando o mecanismo reacional, acreditou-se que o LI poderia atuar como catalisador para deuteração de outros substratos contendo hidrogênios ácidos. Com isso, experimentos utilizando alcinos e cetonas como substrato foram realizados, surgindo uma perspectiva de aplicação desses LIs, podendo futuramente atuar como ferramenta de auxílio na elucidação de mecanismos e análise estrutural de outros compostos.

5.2.1 DEUTERAÇÃO DE CETONAS

Visto isso, a deuteração de diferentes substratos passou a ser avaliada. Primeiramente a influência das condições de reação sob a formação da acetofenona deuterada foi investigada. Para este estudo, foram variados: o catalisador; a concentração de substrato; e a quantidade de catalisador (Tabela 8).

Tabela 8. Efeito das condições reacionais no grau [%]^[a] de incorporação de deutério na acetofenona em CDCl₃^[b].



Entrada	Catalisador (mol%)	LI	Concentração do substrato (mol·L ⁻¹)	% D ^[a] (1 h)	% D ^[a] (24 h)
1	10	BMMI·Im	0,2	15	21
2	10	BMMI·Im	0,9	26	27
3	10	BMMI·Im	1,25	30	32
4	10	BMMI·Im	2	30	31
5	20	BMMI·Im	2	36	41
6	20	BMMI·HCO ₃	2	0	≤5
7	20	BMMI·Pro	2	47	53
8	20	BMI·Pro	2	22	53
9	20	N(Bu) ₄ ·Pro	2	14	60
10	-	-	2	0	0 ^[c]

^[a] Determinado por espectroscopia de RMN de ¹H. ^[b] Condições reacionais: t.a., LI, sem agitação, 1-24 h. ^[c] Após 72 horas. (Figuras A38-A42).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

Percebe-se que um aumento na concentração da solução de $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ gerou um aumento na porcentagem de deuteração da acetofenona (Tabela 8 – entrada 1-4). No entanto, isso ocorre até uma determinada concentração, onde não há mais aumento da deuteração, o que pode indicar uma saturação cinética (entradas 3 e 4). Nesse caso, aumentou-se a concentração da solução de $1,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e a deuteração permaneceu praticamente constante, variando de 32 para 31% após 24 horas. Ao atingir esta concentração máxima, foi testada a variação da quantidade de catalisador (entradas 4-5). A duplicação na quantidade de catalisador adicionada gerou um aumento na porcentagem de deuteração, que passou de 31% com 10 mol% de catalisador para 41% quando 20 mol% de catalisador foi utilizado. As condições vistas na entrada 5 foram eleitas para os testes com os demais catalisadores. Primeiramente foi realizada a variação do ânion (entradas 5-7). A maior porcentagem de deuteração foi encontrada com BMMI-Pro como catalisador da reação, seguindo a ordem $\text{HCO}_3 < \text{Im} < \text{Pro}$, reforçando a ideia da basicidade do ânion não estar relacionada à catálise. Neste caso, a hipótese da influência da lipofilicidade do catalisador é levantada.³⁵

Em seguida, foram realizados testes variando o cátion (BMI, BMMI e $\text{N}(\text{Bu})_4$, entradas 7-9). A porcentagem final de deuteração utilizando o sal de amônio foi mais elevada (60%). Porém, o BMMI apresentou uma taxa de reação muito mais elevada, com 47% de produto formado em 1 h contra 14% quando com sal de amônio. Como o BMMI-Pro foi o catalisador com maior taxa inicial de reação, foi usado para as reações seguintes, com outros substratos. Por fim, um teste sem a adição de LI mostrou que não houve conversão em produto deuterado mesmo após 72 horas (entrada 10).

Um teste em maior escala reacional foi realizado, quadruplicando a quantidade das demais reações. A reação foi feita em um balão com agitação constante e foram coletadas alíquotas para análise de RMN. Observou-se que não houve aumento na velocidade reacional, tampouco na porcentagem de incorporação de deutério. Visto que, em 1 h observou-se 37% de deutereção, 47% em 2 h, 54% em 24 h, estágio que já havia atingido o equilíbrio, mantido constante após 72 h (Figura 33).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

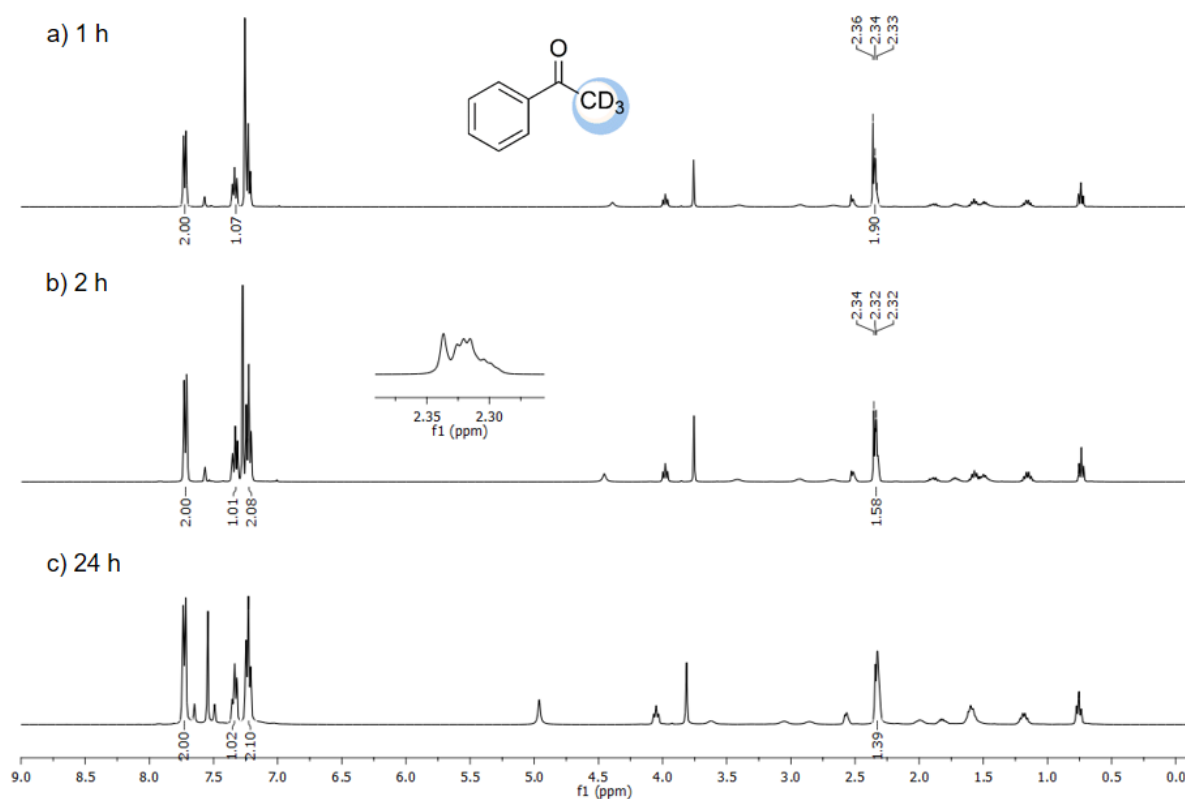


Figura 33. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da acetofenona deuturada com BMMI-Pro em grande escala, 1 h (a), 2 h (b) e 24 h (c).

Todas as porcentagens de incorporação de deutério foram determinadas por RMN de ^1H . O espectro da reação de troca isotópica entre acetofenona e BMMI-Pro em CDCl_3 mostra claramente a diminuição do sinal correspondente ao CH_3 ($\text{C}\alpha$) originalmente em 2,35 ppm. Além disso, o surgimento de um tripleto e um quinteto correspondente as formas CH_2D e CHD_2 em 2,33 e 2,31 ppm, respectivamente (Figura 34). O mesmo pode ser provado por RMN de ^2H , onde três sinais correspondentes as formas CH_2D , CHD_2 e CD_3 (2,39, 2,36 e 2,33 ppm) são observados (Figura 35). A deuteração do LI pode novamente ser observada nesse espectro, onde o C7 e NH da prolina são deutrados. Por fim, o espectro de RMN de ^{13}C mostra o aparecimento de um sinal em 77,6 ppm correspondente ao CHCl_3 formado, um multipletto próximo a 26 ppm correspondente as formas deutradas do $\text{C}\alpha$ e um quarteto em 197,9 ppm correspondente à carbonila vizinha ao CD_3 (Figura 36).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

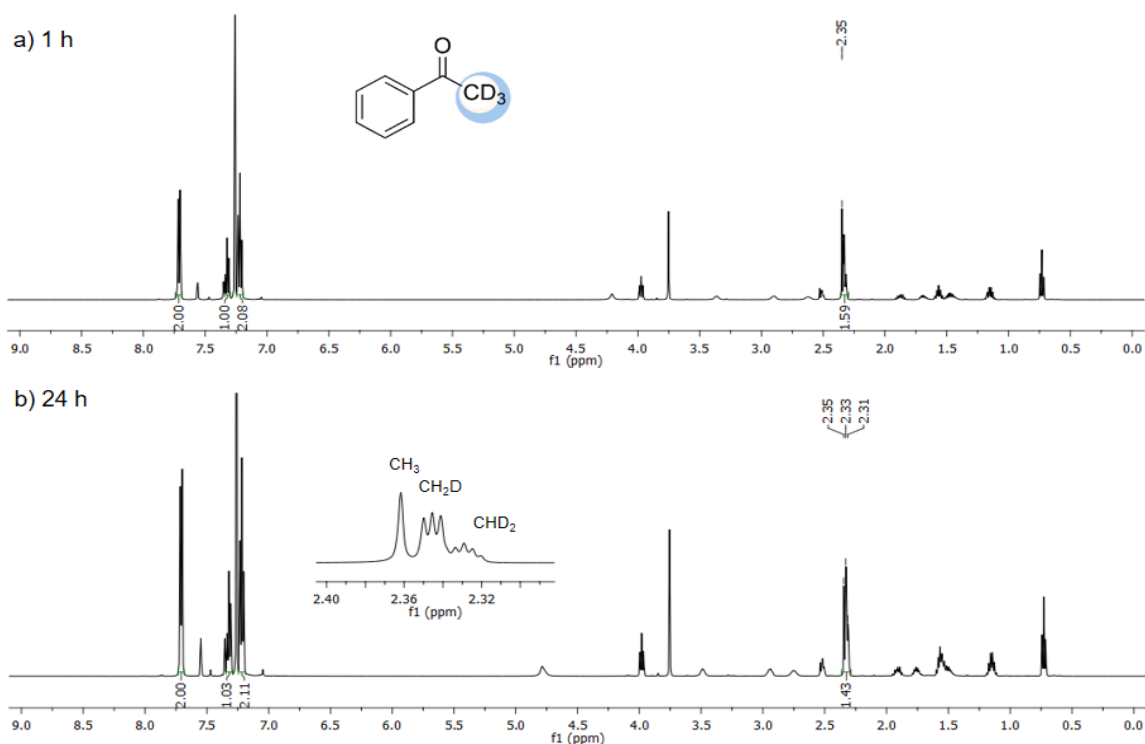


Figura 34. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da acetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h (b).

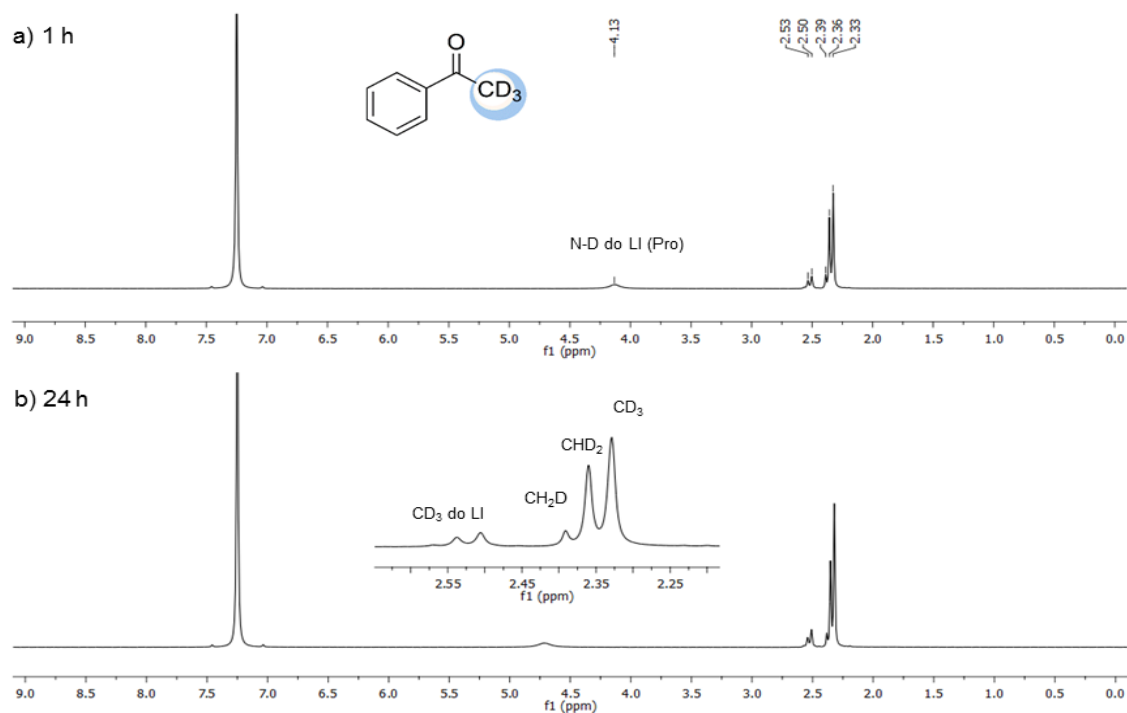


Figura 35. Espectros de RMN de ^2H (76,7 MHz, CDCl_3) da acetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h (b).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

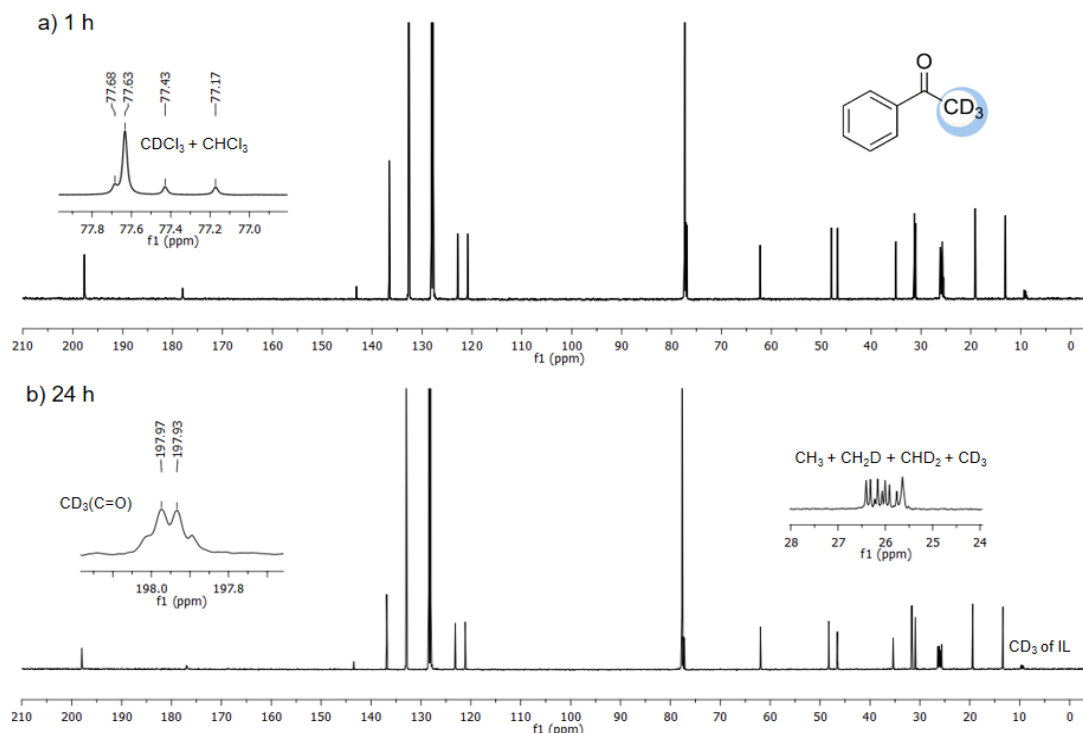


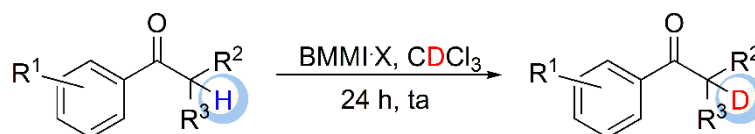
Figura 36. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (125 MHz, CDCl_3) da acetofenona deuturada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b).

Outras cetonas similares à acetofenona foram estudadas usando as condições de reação otimizada (20 mol% de LI, ta, 24 h). Os resultados estão resumidos na Tabela 9. É interessante observar que todos os produtos foram obtidos com bons rendimentos, sem a formação de subprodutos e sem qualquer purificação adicional. Vale ainda ressaltar que a porcentagem de deuteração foi calculada considerando todas as espécies vistas no RMN de ^1H , ou seja, o sinal foi integrado como um todo ($\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{D} + \text{CHD}_2$). Se tivesse sido considerada separadamente somente a diminuição do singlete (CH_3) o valor seria muito maior, pois também levaria em conta a conversão parcial do produto.

Analisando as entradas 2 e 4, é possível confirmar a ordem crescente de deuteração para o catalisador com ânion $\text{HCO}_3^- < \text{Im}^- < \text{Pro}^-$, independente do substituinte da acetofenona. Comparando os diferentes substituintes da posição 4 do anel aromático, percebe-se que as porcentagens de deuteração são muito similares entre si variando entre 56 a 61%, podendo ser considerado dentro do erro do experimento (entradas 2-8). Exceto para a 4-nitroacetofenona que apresentou 39% de conversão devido à degradação da mistura reacional, observada pela imediata mudança de coloração do amarelo para marrom (entrada 7).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

Tabela 9. Grau de deuturação de cetonas 1-19 usando 20 mol% de BMMI·X como catalisador em CDCl₃.^[a,b]



Entrada	X	R ¹	R ²	R ³	% D ^[a] (1h)	% D ^[a] (24h)
1	Pro	H	H	H	36	53
2a	HCO ₃	4-CH ₃	H	H	0	≤5
2b	Pro	4-CH ₃	H	H	22	60
2c	Im	4-CH ₃	H	H	21	22
3	Pro	4-OCH ₃	H	H	7	58
4a	HCO ₃	4-I	H	H	0	15
4b	Pro	4-I	H	H	19	57
4c	Im	4-I	H	H	29	38
5	Pro	4-Br	H	H	36	61
6	Pro	4-Cl	H	H	27	56
7	Pro	4-NO ₂	H	H	21	39 ^[c]
8	Pro	4-CF ₃	H	H	37	59
9	Pro	2-CH ₃	H	H	31	65
10	Pro	2-OCH ₃	H	H	41	54
11	Pro	2-Br	H	H	30	57
12	Pro	2-CF ₃	H	H	56	56
13	Pro	3-CH ₃	H	H	35	53
14	Pro	3-OCH ₃	H	H	47	57
15	Pro	3-Br	H	H	35	56
16	Pro	3-CF ₃	H	H	53	53
17	Pro	H	H	CH ₃	46	55
18	Pro	H	CH ₃	CH ₃	0	0
19	Pro	3-Ph-4 ^[d]	H	H	58	59

^[a] Determinado por espectroscopia de RMN de ¹H. ^[b] Condições reacionais: t.a., 20 mol% BMMI·X, sem agitação, concentração de 2 mol·L⁻¹ (0,5 mL de solvente). ^[c] Degradação parcial do LI. ^[d] 2-acetonaftona, (Figuras A43-A64).

Para os derivados da acetofenona *meta*-substituída, novamente a natureza do substituinte não apresentou efeito significativo na incorporação total de deutério (entradas 13-16). O maior efeito pode ser visto em acetofenonas *orto*-substituídas,

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

em que o $R = CH_3$ foi o mais eficiente (entradas 9-12).¹⁸⁸ Ao comparar o mesmo substituinte na posição 2, 3 ou 4 (CH_3 , Br e CF_3) percebe-se que as posições 2 e 4 apresentam porcentagens de deuteração similares (60 e 65% para CH_3 ; 61 e 57 % para Br e 59 e 56% para CF_3), enquanto que a substituição na posição 3 tem porcentagem de deuteração menor (53%, 56%, 53% respectivamente). O que pode ser explicado pela equivalência das posições 2 e 4 do anel aromático do ponto de vista da deslocalização eletrônica do sistema aromático.¹⁸⁹

Também é evidente a partir dos dados na Tabela 9 que não há relação direta entre a acidez do α -H e o grau de deuteração. Uma pequena diferença no grau de deuteração é observada quando se compara grupos retiradores de elétrons, como CF_3 ($pK_a = 22,7$ e $22,8$, entradas 8 e 16) de cetonas com grupos doadores, tais como CH_3 e OCH_3 ($pK_a = 25,2$; $25,7$; e $24,5$; Entradas 2, 3 e 14).¹⁸⁹

Comparando a deuteração de um $C\alpha$ carbonílico primário, secundário e terciário (entradas 1b, 17 e 18, respectivamente) percebe-se que a porcentagem de deuteração do carbono primário e secundário é muito similar (53 e 55%, respectivamente). Enquanto que o terciário não apresenta deuteração alguma. Esse resultado é provavelmente devido ao impedimento estérico do último composto, conforme já descrito anteriormente.⁶⁹

Finalmente, em relação a influência do substituinte aromático (fenil ou naftil) a porcentagem de deuteração do primeiro é inferior ao segundo (entradas 1 e 19, respectivamente). Sendo que a acetofenona apresentou 53% de deuteração e a 2-acetonaftona demonstrou 59%. Fato explicado pela possibilidade do grupo naftil interagir de forma mais eficiente com o PIC para formar um intermediário similar a um clatrato, onde o LI poderia estar coordenado ao substrato, como já descrito interações entre aromáticos e LIIs.¹⁹⁰

No intuito de estudar a possibilidade de formação de uma enamina como intermediário da reação entre prolina e acetofenona, um teste usando 1:1 Eq de LI e substrato foi realizado e monitorado via RMN de 1H , obtendo um espectro a cada 15 minutos. Como mostra a Figura 37, não foi observada a presença de nenhuma espécie intermediária. Observa-se somente a variação do deslocamento químico do NH conforme a quantidade de deutério presente, além da deuteração do C7 do LI e do $C\alpha$ da cetona. Mesmo assim, a possibilidade deste mecanismo não pode ser descartada, assim como a possível enolização do substrato.

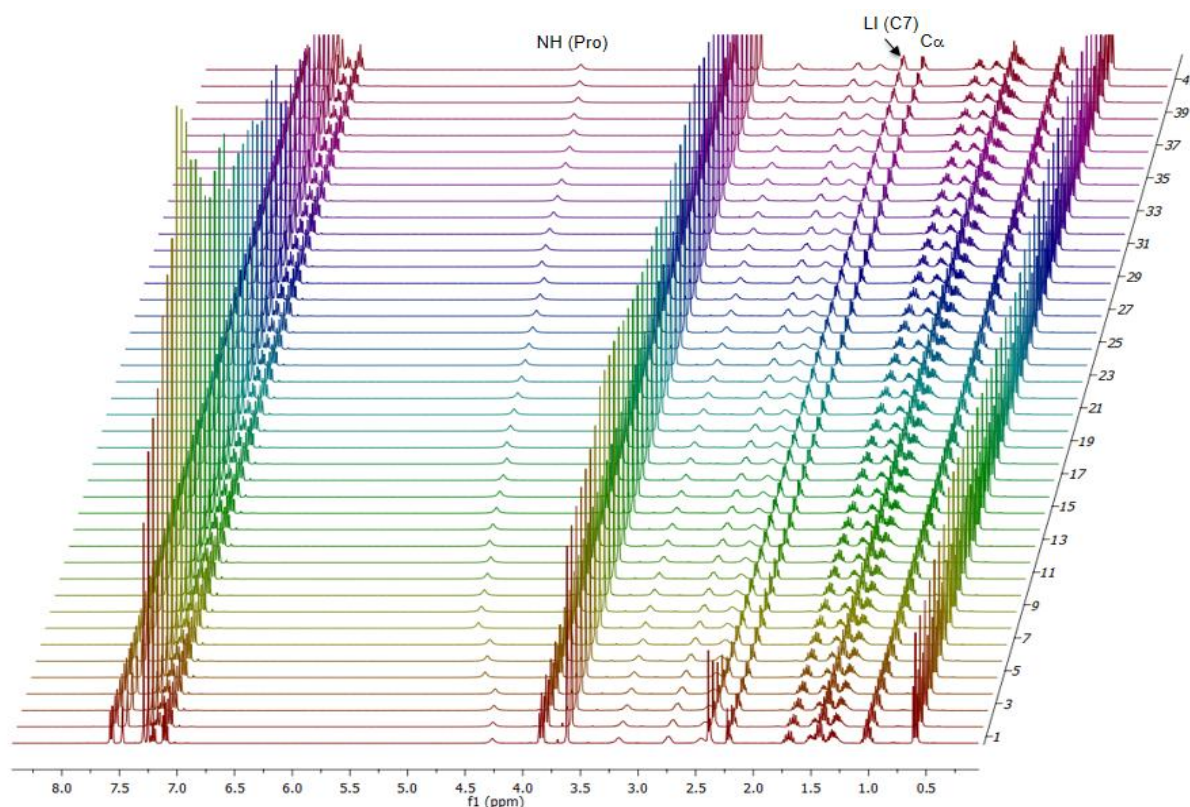


Figura 37. Espectros de RMN de ^1H selecionados (400 MHz, CDCl_3) da acetofenona com BMMI-Pro (1:1), teste de formação de enamina (início até 18 h de reação).

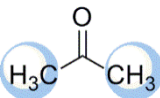
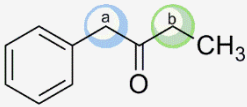
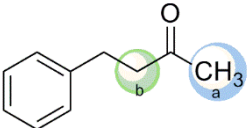
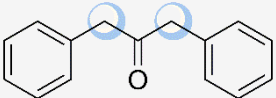
Em seguida, cetonas que apresentam duas posições passíveis de deuteração foram estudadas, para analisar o efeito da acidez dos C_α carbonílicos (Tabela 10). Primeiramente a propanona foi estudada, e por ser simétrica considerou-se a deuteração nas duas posições ao mesmo tempo (Tabela 10, entrada 1). A porcentagem de deuteração cresceu na seguinte ordem $\text{HCO}_3 < \text{Im} < \text{Pro}$, mantendo o comportamento que havia sido observado para as demais cetonas.

Comparando um C_α carbonílico vizinho a uma fenila e um vizinho a uma metila, percebe-se que a deuteração ocorre preferencialmente no C vizinho a fenila, como pode ser visto na entrada 2a-c. Outra tendência novamente observada é da deuteração preferencial em carbonos primários em detrimento de carbonos secundários, onde a metila (posição a) apresenta maior porcentagem de deuteração que a posição b nas entradas 3a-c. Ao usar uma cetona simétrica com ambos os lados vizinhos a fenilas, não foi observada deuteração (entrada 4), que pode ser

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

devido ao impedimento estérico, que já foi demonstrado ser desfavorável à deuteração.⁶⁹

Tabela 10. Grau de deuteração de cetonas (com duas posições possíveis) usando 20 mol% de BMMI·X como catalisador em CDCl₃.^[c,d]

Entada	X	Substrato	% D ^[a] (1h)	% D ^[a] (24h)
1a	HCO ₃		0	0
1b	Pro		24	50
1c	Im		39	39
2a	HCO ₃		8 ^[a]	66 ^[a]
2b	Pro		18 ^[a]	49 ^[a] (40 ^[b])
2c	Im		13 ^[a]	23 ^[a]
3a	HCO ₃		0	0
3b	Pro		0 ^[a]	53 ^[a] (37 ^[b])
3c	Im		8 ^[a] (10 ^[b])	9 ^[a] (11 ^[b])
4	Pro		0	0

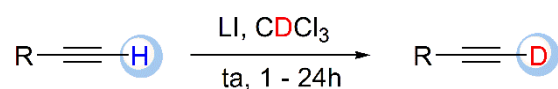
^[c] Determinado por espectroscopia de RMN de ¹H. ^[d] Condições reacionais: t.a., 20 mol% BMMI·X, sem agitação, concentração de 2 mol·L⁻¹ (0,5 mL de solvente). ^[a] Grau de deuteração na posição a (azul). ^[b] Grau de deuteração na posição b (verde), (Figuras A65-A74).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

5.2.2 DEUTERAÇÃO DE ALCINOS

Os resultados vistos até aqui, motivaram o estudo de outro substrato, os compostos derivados de alcinos. A deuteração em diversos alcinos utilizando diferentes LIs foi testada (Tabela 11).

Tabela 11. Grau de deuteração de alcinos 20 mol% de BMMI·X como catalisador em CDCl₃.



Entrada	X	R	% D ^[a] (1h)	% D ^[a] (24h)
1a	N(Bu) ₄ ·Pro	Ph	10	73
1b	BMI·Pro	Ph	6	59
1c	BMMI·Pro	Ph	31	71
1d	BMMI·Im	Ph	82	84
1e	BMMI·HCO ₃	Ph	23	60
2a	BMMI·HCO ₃	CH ₂ NH ₂	18	49
2b	BMMI·Pro	CH ₂ NH ₂	6	49
2c	BMMI·Im	CH ₂ NH ₂	49	63
3a	BMMI·HCO ₃	(CH ₂) ₃ OH	24	29
3b	BMMI·Pro	(CH ₂) ₃ OH	24	35
3c	BMMI·Im	(CH ₂) ₃ OH	76	76
4	BMMI·Pro	(CH ₂) ₃ CH ₃	14	23
5	BMMI·Pro	(CH ₂) ₃ Cl	14	33

^[a] Determinado por espectroscopia de RMN de ¹H. ^[b] Condições reacionais: t.a., 20 mol% de LI, sem agitação na concentração de 0,9 mol·L⁻¹ (0,8 mL de solvente), 1-24 h, (Figuras A75-A87).

Variando o cátion do LI (Tabela 11, entradas 1a-c), da mesma forma que observamos para as cetonas, o sal de amônio quaternário gerou uma porcentagem de produto similar ao BMMI, no entanto com uma taxa de reação em 1 hora muito inferior (10% para N(Bu)₄ e 31% para BMMI). Em relação à variação do ânion, o catalisador mais efetivo em todos os casos foi o imidazolato, seguido do prolinato e por último o hidrogenocarbonato (Im > Pro > HCO₃), diferentemente do que foi

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

observado para as cetonas. Como no caso dos alcinos há somente um H ácido, a atividade do catalisador deve estar associada a maior taxa inicial de reação, podendo estar ligada à força do contato iônico entre pares de íons. A maior lipofilicidade do BMMI-Im, capaz de formar contato iônico mais forte em relação aos outros LIs, pode facilitar a interação com substratos menos polares e promover uma troca isotópica mais efetiva.³⁵

Trocando o substituinte por uma amina a porcentagem de deuteração seguiu satisfatória sendo $\geq 49\%$ mesmo empregando BMMI·HCO₃ como catalisador (entrada 2). Utilizando um alcino com diferentes substituintes pode ser observado uma porcentagem de deuteração crescente na ordem: Me < Cl < OH (entradas 3-5).

Mais uma vez, todas as porcentagens de incorporação de deutério foram determinadas por RMN de ¹H. O espectro da reação de troca isotópica entre fenilacetileno e BMMI-Im em CDCl₃ pode ser visto na Figura 38, que mostra a rápida diminuição do sinal correspondente ao ≡CH (3,06 ppm). O mesmo sinal (3,08 ppm) passa a ser observado no espectro de RMN de ²H, assim como os sinais correspondentes ao LI deuterado (C7) e o sinal do HDO encapsulado pelo LI (Figura 39). Por fim o espectro de RMN de ¹³C apresenta o sinal do ≡CD (C_a) na forma de um tripleto em 77,0 ppm, com constante de acoplamento $^1J_{C-D} = 38$ Hz. O efeito isotópico ainda pode ser observado no C_b, em que além do sinal não acoplado (83,7 ppm) ocorre o aparecimento de um novo sinal 83,2 ppm correspondente a forma deuterada (C_b≡CD), com $^2J_{C-D} = 8$ Hz (Figura 40).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

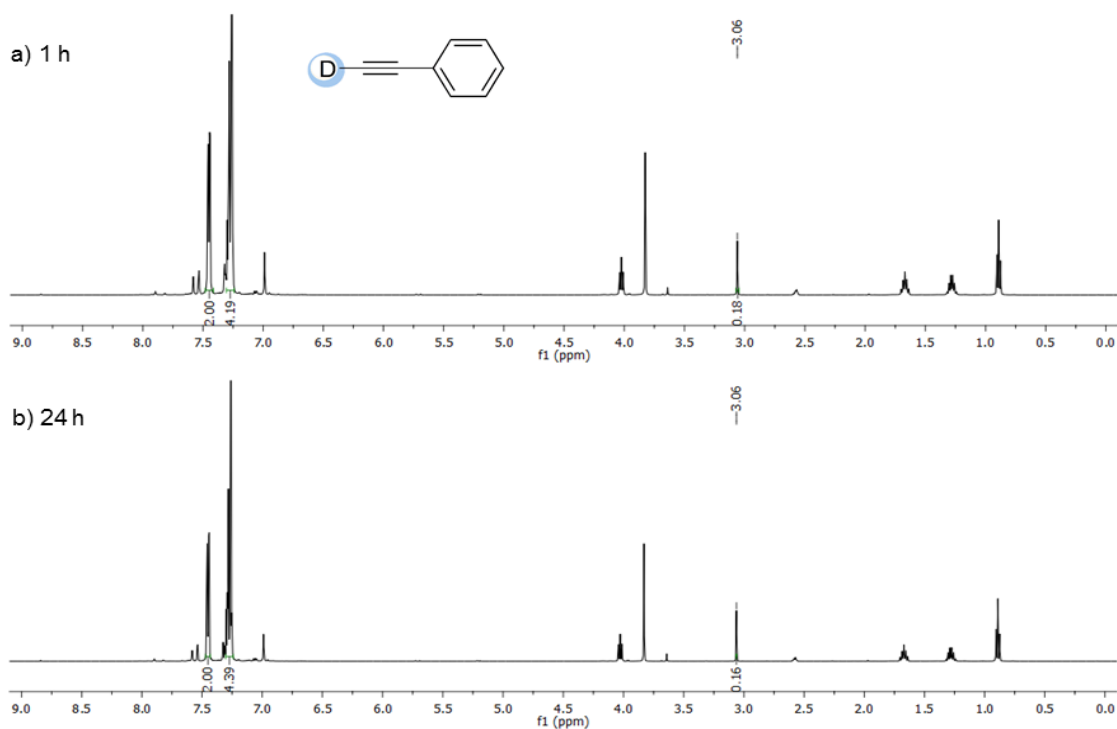


Figura 38. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) do fenilacetileno deuterado com BMMI-Im, 1 h (a) e 24 h (b).

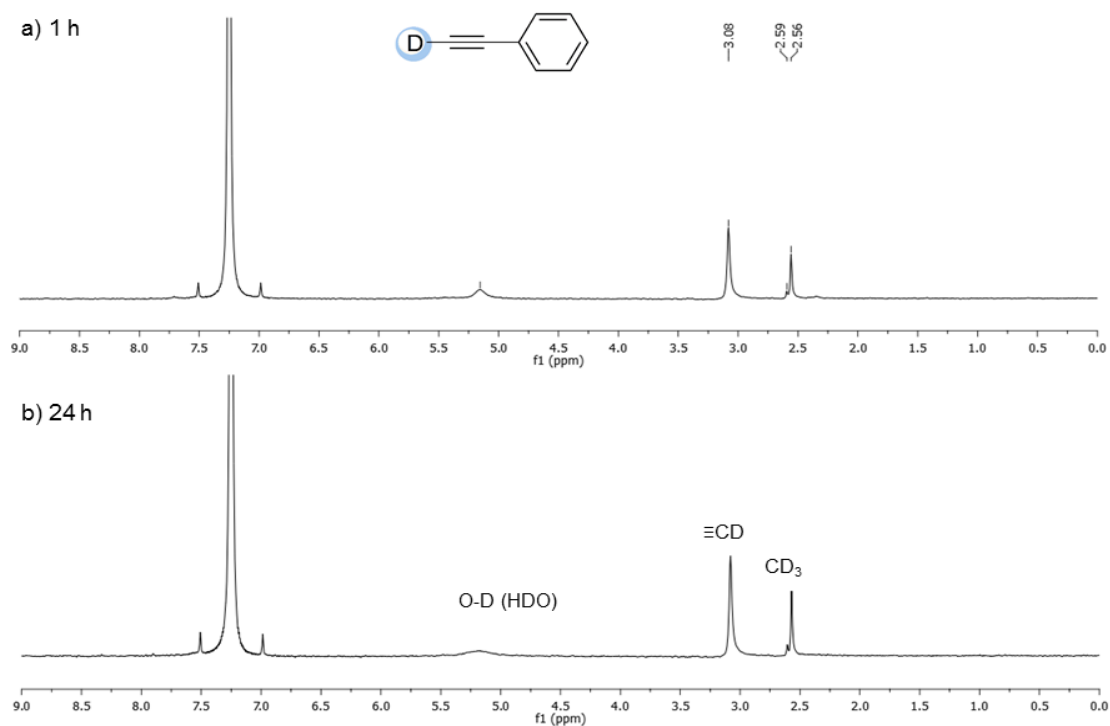


Figura 39. Espectros de RMN de ^2H (61,4 MHz, CDCl_3) do fenilacetileno deuterado com BMMI-Im, 1 h (a) e 24 h (b).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

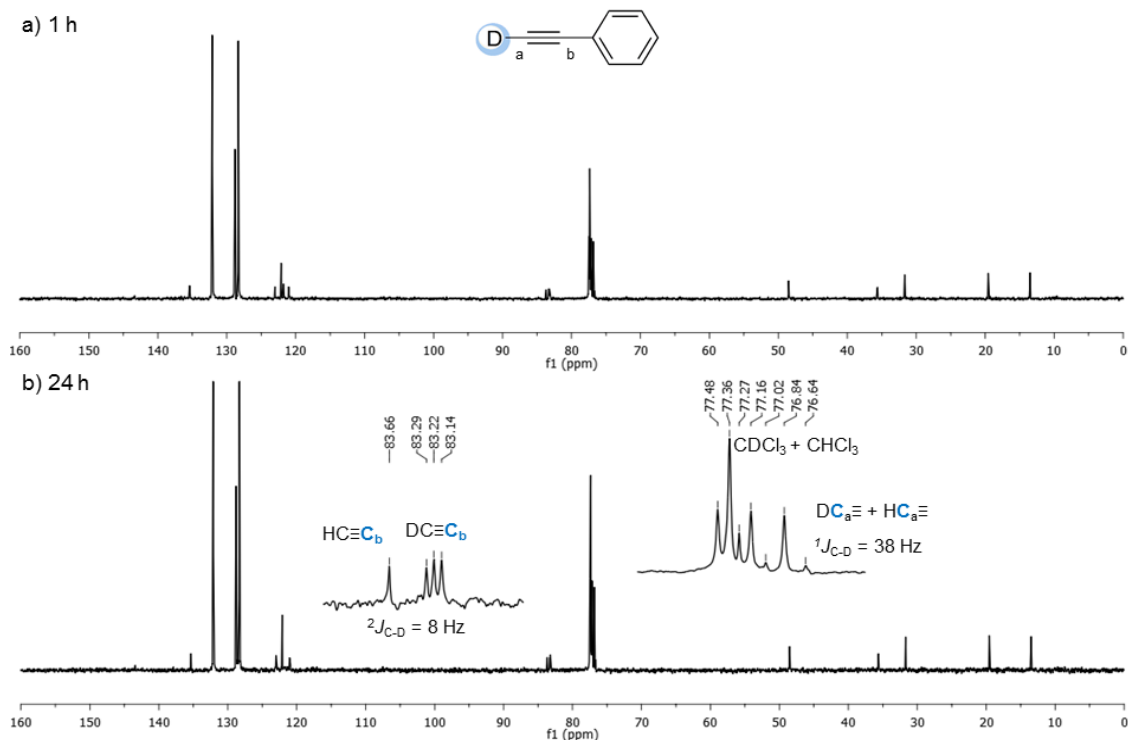


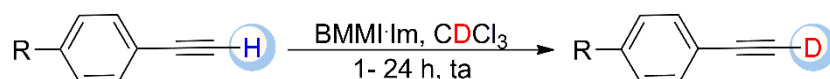
Figura 40. Espectros de RMN de $^{13}C\{-^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$) do fenilacetileno deuterado com BMML-Im, 1 h (a) e 24 h (b).

A influência das condições de reação na formação de fenilacetileno deuterado foram estudadas utilizando BMML-Im como um catalisador. Diferentes concentrações e quantidade de catalisador foram testados (Tabela 12).

Percebe-se que, da mesma maneira que ocorreu para as cetonas, um aumento na concentração da solução de $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para $0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ gerou um aumento na porcentagem de deuteração (Tabela 12 – entrada 1-5). No entanto, essa elevação ocorre até uma determinada concentração, onde a partir de então não há mais aumento da porcentagem de conversão (entradas 4-5). Um teste aumentando a quantidade de catalisador de 10 para 20 mol% foi realizado (entradas 2-3). Com isso, foi observado que para o fenilacetileno não houve uma mudança significativa na deuteração. No entanto, quando há uma substituição no anel, o aumento na quantidade de catalisador gera um aumento na porcentagem de deuteração de 47 para 72% após 24 h (entradas 2 e 3). Por fim, a entrada 6 demonstra que não ocorre reação sem a adição de catalisador, mesmo após 72 h.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

Tabela 12. Efeito das condições reacionais no grau [%]^[a] de incorporação de deutério no fenilacetileno em CDCl₃.^[b]



Entrada	R	LI (mol%)	Solvente (mL)	Conc.subst. (mol·L ⁻¹)	%D ^[a] (1h)	D ^[a] (24h)
1	H	10	1	0,2	27	67
2	H (Me)	10	0,8	0,9	81 (32)	85 (47)
3	H (Me)	20	0,8	0,9	82(65)	84 ^[d] (72)
4	H	10	0,8	1,25	79	81
5	H	10	0,5	2	73	76
6	H	-	0,8	0,9	0 ^[c]	0 ^[c]

^[a] Determinado por espectroscopia de RMN de ¹H. ^[b] Condições reacionais: t.a., BMMLiIm, sem agitação, 1-24 h. ^[c] Após 72 horas. ^[d] Reuso do catalisador: 1ª recarga: 88% após 24 h; 2ª recarga: 30% após 24 h, 49% após 72 h; 3ª recarga: 5% após 72 h.

As condições da entrada 3 (20 mol% de catalisador, 0,9 mol·L⁻¹) foram utilizadas em um teste de reciclagem do catalisador. Na primeira recarga a capacidade catalítica se manteve constante, apresentando 84% de conversão no primeiro uso e 88% no segundo (Figura 41 a). A partir do terceiro uso (segunda recarga) nota-se claramente que há uma perda significativa na capacidade catalítica, além de uma diminuição na taxa de reação, visto que em 24 h houve somente 30% de conversão. Após 72 h, a máxima conversão para este ciclo foi obtida, apresentando 49 % de produto deuterado (Figura 41 b-c). Na terceira recarga (4º uso), o catalisador já está completamente desativado, mostrando uma troca isotópica ≤ 5% mesmo após 72 h (Figura 41d).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

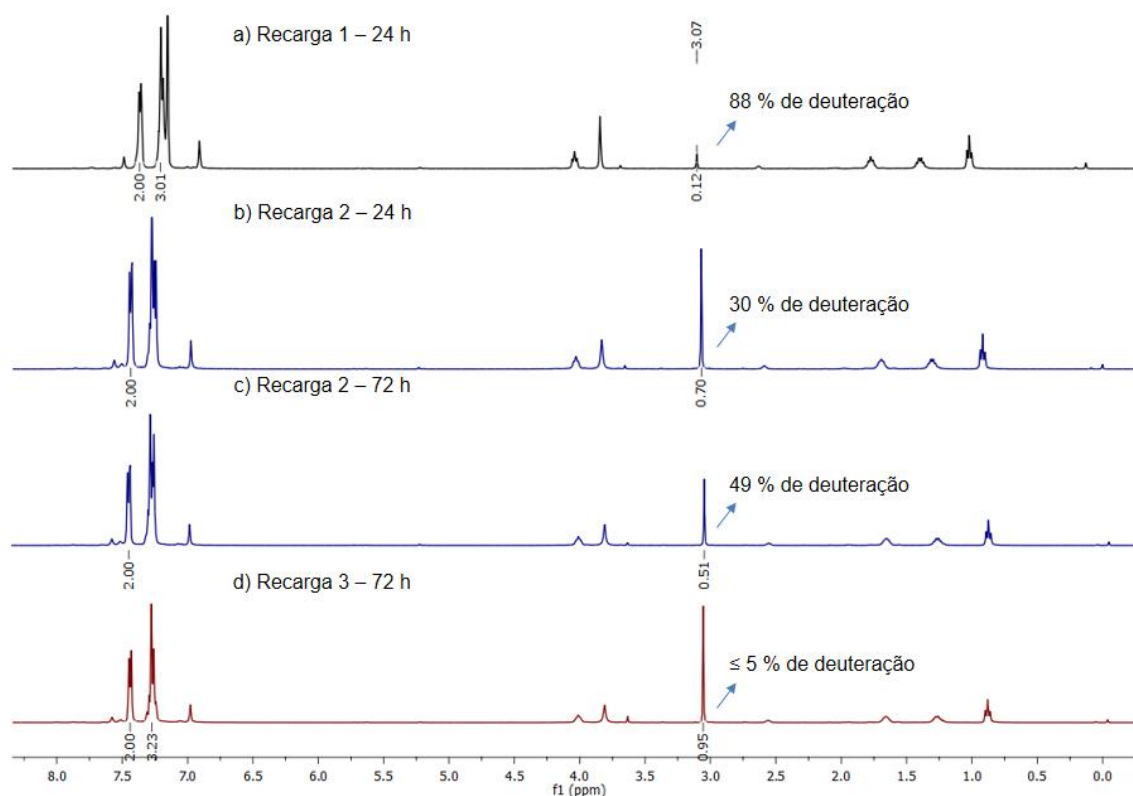


Figura 41. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da reciclagem do BMMI·Im com fenilacetileno: (a) 1ª reuso (24 h); (b) 2ª reuso (24 h); (c) 2ª reuso (72 h); (d) 3ª reuso (72 h).

Para finalizar, um teste em maior escala reacional foi realizado, quadruplicando as quantidades dos reagentes vistos na entrada 3 (20 mol% de catalisador, $0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A reação foi feita em um balão com agitação constante e coletadas alíquotas para análise de RMN. Observou-se que não houve aumento na velocidade reacional, tampouco na porcentagem de incorporação de deutério, visto que em 1 h observou-se 76 % de deuteração, e se manteve constante no decorrer do tempo, apresentando 76 % de conversão em 2 h e 75% em 24 h (Figura 42).

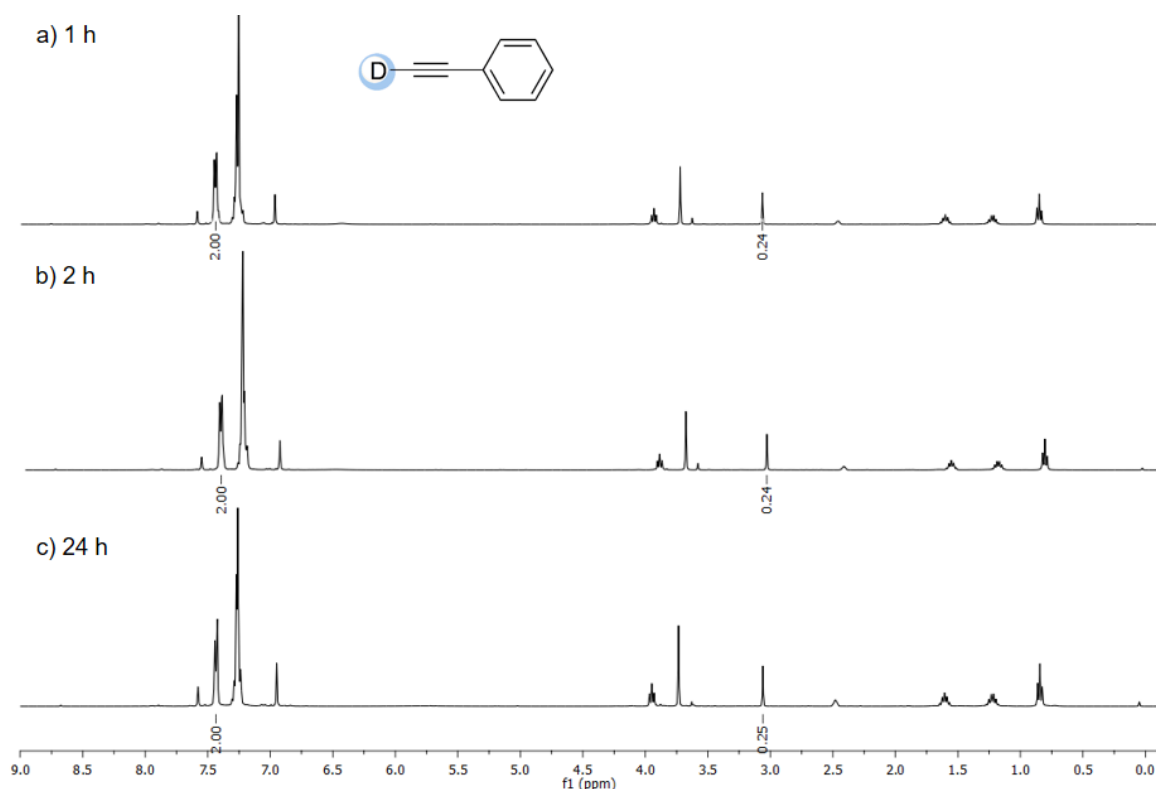


Figura 42. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do fenilacetileno com BMMI-Im em maior escala, 1 h (a), 2 h (b) e 24 h (c).

5.2.3 Mecanismo Proposto e Cinética de Reação

O mecanismo da reação foi proposto similarmente ao anterior e está demonstrado na Figura 43. No primeiro passo, o LI é ativado pelo solvente, nesta fase é muito importante ter o contato entre o par iônico para que a reação ocorra. Os ânions atuam como catalisadores de transferência de D entre CDCl_3 e o LI, devido à presença de prótons lábeis em sua estrutura. Para o ânion imidazolato, a H_2O "naturalmente" presente na estrutura atua como esta base neutra, doando um H e formando uma interação de H forte com o ânion. A deuteração do substrato ocorre na segunda etapa. Há uma transferência de deutério do LI deuterado para o substrato. Ao mesmo tempo, CDCl_3 reage novamente com o catalisador mantendo a forma deuterada. Neste passo, pode ocorrer competição entre a deuteração do substrato e do C7 do LI.

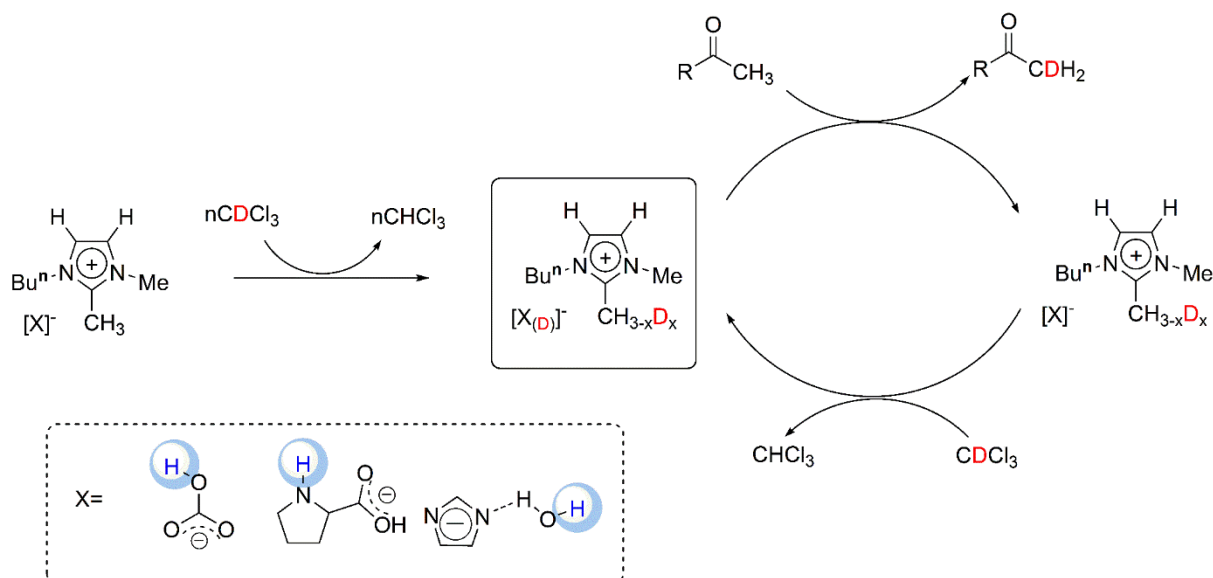
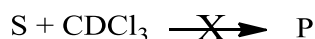


Figura 43. Ciclo catalítico proposto para a reação de deuteração de substratos.

Na tentativa de comprovar o mecanismo reacional dois experimentos foram realizados. Primeiramente um teste utilizando somente o substrato (S) (acetofenona e fenilacetileno) e o solvente deuterado demonstrou que, mesmo após 72 horas, não houve deuteração em nenhum dos substratos (P = produto), comprovando a necessidade do LI no meio reacional (Esquema 7).



Esquema 7. Reação de deuteração sem adição de catalisador.

No segundo teste, inicialmente somente o catalisador (LI) e o solvente deuterado (SolvD) foram utilizados. Após 24 horas de reação, o $CDCl_3$ foi evaporado, isolando assim somente o catalisador deuterado (LID). Sobre este foi adicionado o substrato (fenilacetileno) sem a adição de nenhum solvente. Foi possível observar a formação do produto deuterado (25%) por RMN de 1H pela diminuição da integral referente ao pico do H ácido do alcino (3,64 ppm) mesmo na ausência do solvente (Figura 44a). Também pode ser comprovado por RMN de ^{13}C , onde um tripleto em 79,0 ppm correspondente a forma deuterada do C da tripla ligação, com $^1J_{C-D} = 39$ Hz foi observado (Figura 44b). A menor porcentagem de deuteração na ausência de solvente se deve ao fato de ter uma menor quantidade de D disponível para a reação em função da estequiometria utilizada, diferentemente de quando há solvente, onde tem-se uma fonte “infinita” de deutério.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

Com os resultados obtidos foi possível comprovar que a deuteração ocorre por transferência de D do LI para o substrato (Figura 43). Este resultado demonstra a capacidade do LI em atuar como enriquecedor de deutério, podendo produzir até mesmo solventes ou compostos deuterados através de condições brandas.

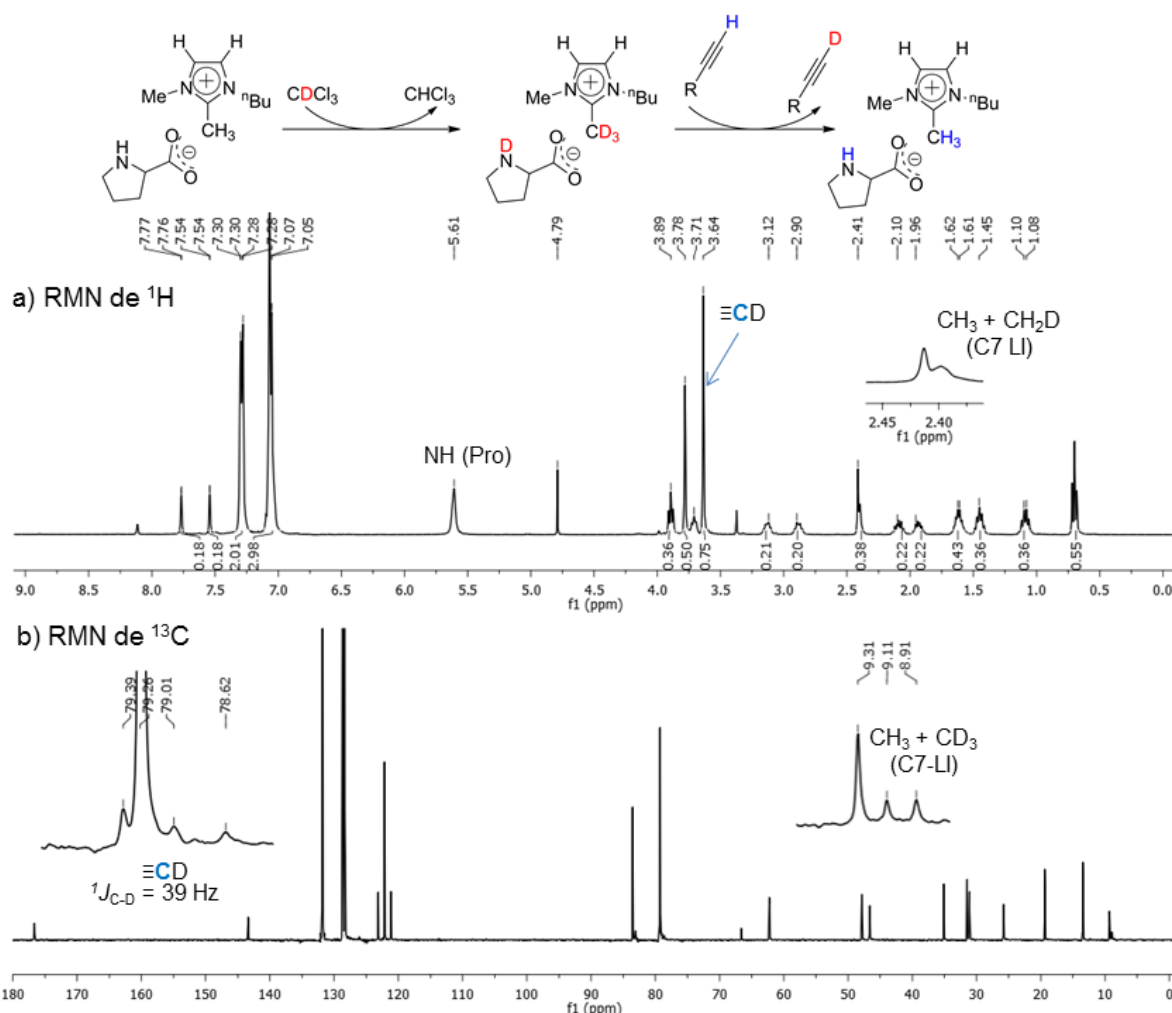
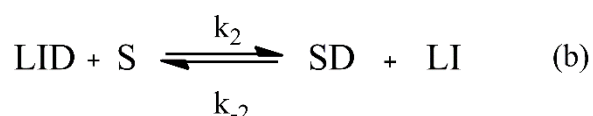
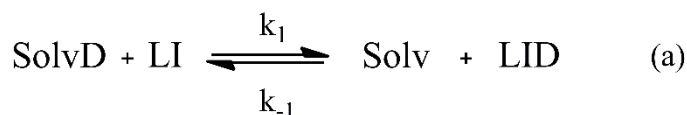


Figura 44. Espectros de RMN do fenilacetileno com BMMI-Pro deuterado, sem solvente, presença de capilar de D_2O : (a) ^1H (400 MHz) e (b) $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz).

Com isso, um esquema geral das etapas reacionais pode ser proposto. O solvente deuterado (SolvD) reage com o catalisador (LI) produzindo a forma deuterado do LI (LID). Essa reação é rápida e reversível. Em seguida, o substrato (S) interage com o catalisador ativado que leva a formação do produto final (SD = substrato deuterado), de acordo com o Esquema 8.¹⁹¹



Esquema 8. Etapas da reação de deuteração.

Estudos cinéticos são essenciais para o controle do rendimento e avaliação dos passos reacionais.¹⁹² A investigação de reações químicas diretamente através da RMN é um dos mais poderosos métodos analíticos, resultando em um grande conhecimento sobre a natureza mecanicista das transformações químicas.¹²⁶ Em função disso, o monitoramento da cinética de reação foi realizado através de análise de RMN, primeiramente variando a concentração do substrato e mantendo constante a concentração do LI. Em seguida, foi feito o inverso, variou-se a concentração do LI e manteve-se constante a concentração do substrato. Os espectros foram obtidos desde o terceiro minuto de reação a cada 30 segundos durante a primeira hora. Os dados foram recolhidos até que as reações atingissem o equilíbrio, com um maior intervalo de tempo entre cada espectro (a cada 15 minutos entre a segunda e terceira hora, e a cada hora no decorrer da reação, Figura 45).

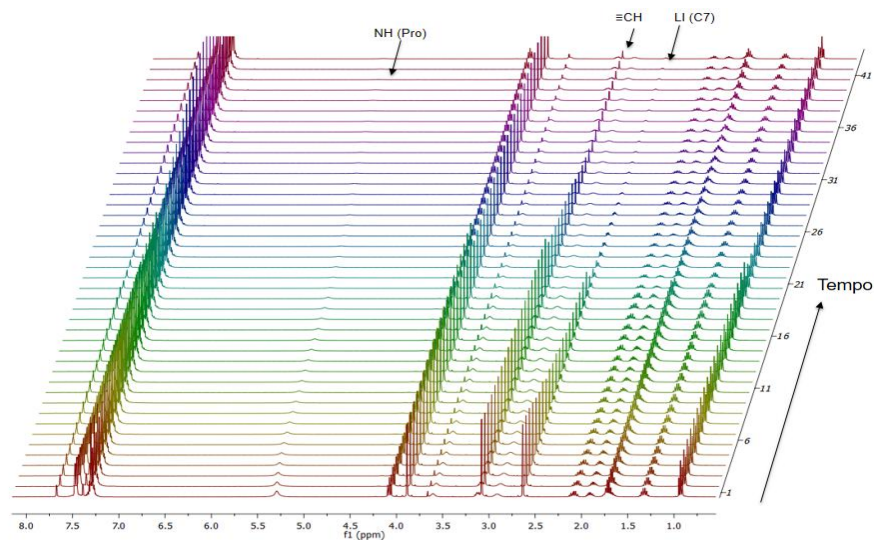


Figura 45. Resumo do monitoramento da reação entre fenilacetileno ($0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), BMMI-Pro ($0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e CDCl_3 nas 8 primeiras horas de reação.

As representações gráficas da concentração do substrato em função do tempo dos experimentos podem ser vista na Figura 46.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

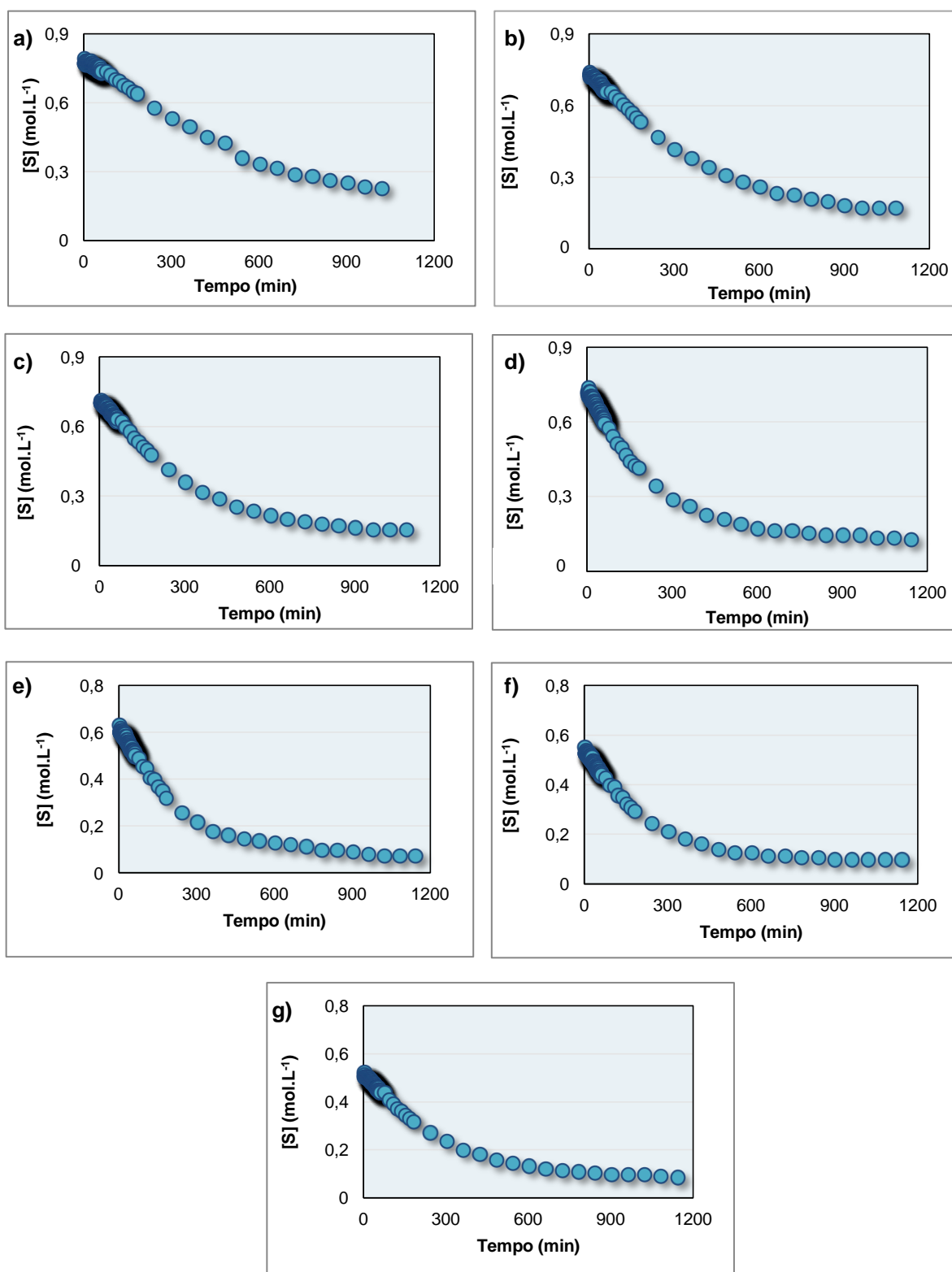


Figura 46. Monitoramento da reação ($[S] \times t$) entre fenilacetileno e BMMI-Pro em CDCl_3 em diferentes concentrações: a) $0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de substrato e $0,09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LI; b) $0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c) $0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; d) $0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; e) $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; f) $0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; g) $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

Claramente, a cinética do processo catalítico apresenta duas etapas acopladas mostradas no Esquema 8. Ambas as etapas são reversíveis permitindo que a reação atinja um estado de equilíbrio. Assumindo que a primeira reação **(a)** seja reversível e mais rápida que a segunda **(b)**, devido o LID ser observado desde o início do acompanhamento da reação (tempo mais curto que 3 minutos). Como resultado, pode-se considerar que as concentrações de LI e LID são constantes. Outro ponto interessante a ser levado em conta é o excesso de substrato em relação ao LI. Sendo assim, o mecanismo cinético pode ser resolvido usando uma equação modificada de pseudoprimeira ordem. A derivação da equação cinética da reação é demonstrada abaixo (Eq. 20-35).

Assumindo o equilíbrio entre as reações (a) e (b) tem-se (Eq. 20-21):

$$\frac{d[LI]}{dt} = -k_1[LI][SolvD] + k_{-1}[LID][Solv] + k_2[LID][S] - k_{-2}[LI][SD] \quad (20)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_2[S][LID] + k_{-2}[LI][SD] \quad (21)$$

Está claro que:

$$S_o = [S] + [SD] \text{ e então } [SD] = S_o - [S] \quad (22)$$

Assumindo que a primeira etapa é mais rápida que a segunda, pode-se postular que (Eq. 23-24):

$$[LID] \cong \text{Constante, portanto: } k_2' = k_2[LID] \quad (23)$$

$$[LI] \cong \text{Constante, portanto: } k_{-2}' = k_{-2}[LI] \quad (24)$$

Onde k_2' e k_{-2}' são constantes de pseudoprimeira ordem. A equação (21) se torna:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_2'[S] + k_{-2}'(S_o - [S]) = k_{-2}'S_o - (k_2' + k_{-2}') [S] \quad (25)$$

Definindo uma variável auxiliar (Eq. 26-27):

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

$$W \equiv k'_{-2}S_o - (k'_2 + k'_{-2})[S] \quad (26)$$

$$dW \equiv -(k'_2 + k'_{-2})d[S] \quad (27)$$

A equação cinética pode ser reescrita como (Eq. 28):

$$-\frac{1}{(k'_2 + k'_{-2})} \frac{dW}{dt} = W \quad (28)$$

Sendo que a solução é (Eq. 29-31):

$$W = W_o e^{-(k'_2 + k'_{-2})t} \quad (29)$$

$$W_o = k'_{-2}S_o - (k'_2 + k'_{-2})S_o = -k'_2S_o \quad (30)$$

$$k'_{-2}S_o - (k'_2 + k'_{-2})[S] = -k'_2S_o e^{-(k'_2 + k'_{-2})t} \quad (31)$$

Rearranjando a equação tem-se (Eq. 32):

$$[S] = \frac{k'_{-2}S_o + k'_2S_o e^{-(k'_2 + k'_{-2})t}}{k'_2 + k'_{-2}} \quad (32)$$

Considerando que, quando $t \rightarrow \infty$: $[S] \rightarrow [S]_{eq}$ (Eq. 33-34):

$$[S]_{eq} = \frac{k'_{-2}S_o}{k'_2 + k'_{-2}} \quad (33)$$

Assim:

$$[S] = [S]_{eq} + \left(\frac{k'_2}{k'_2 + k'_{-2}} \right) S_o e^{-(k'_2 + k'_{-2})t} \quad (34)$$

Linearizando a equação (Eq. 35):

$$\ln([S] - [S]_{eq}) = \ln \left[\left(\frac{k'_2}{k'_2 + k'_{-2}} \right) S_o \right] - (k'_2 + k'_{-2})t \quad (35)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

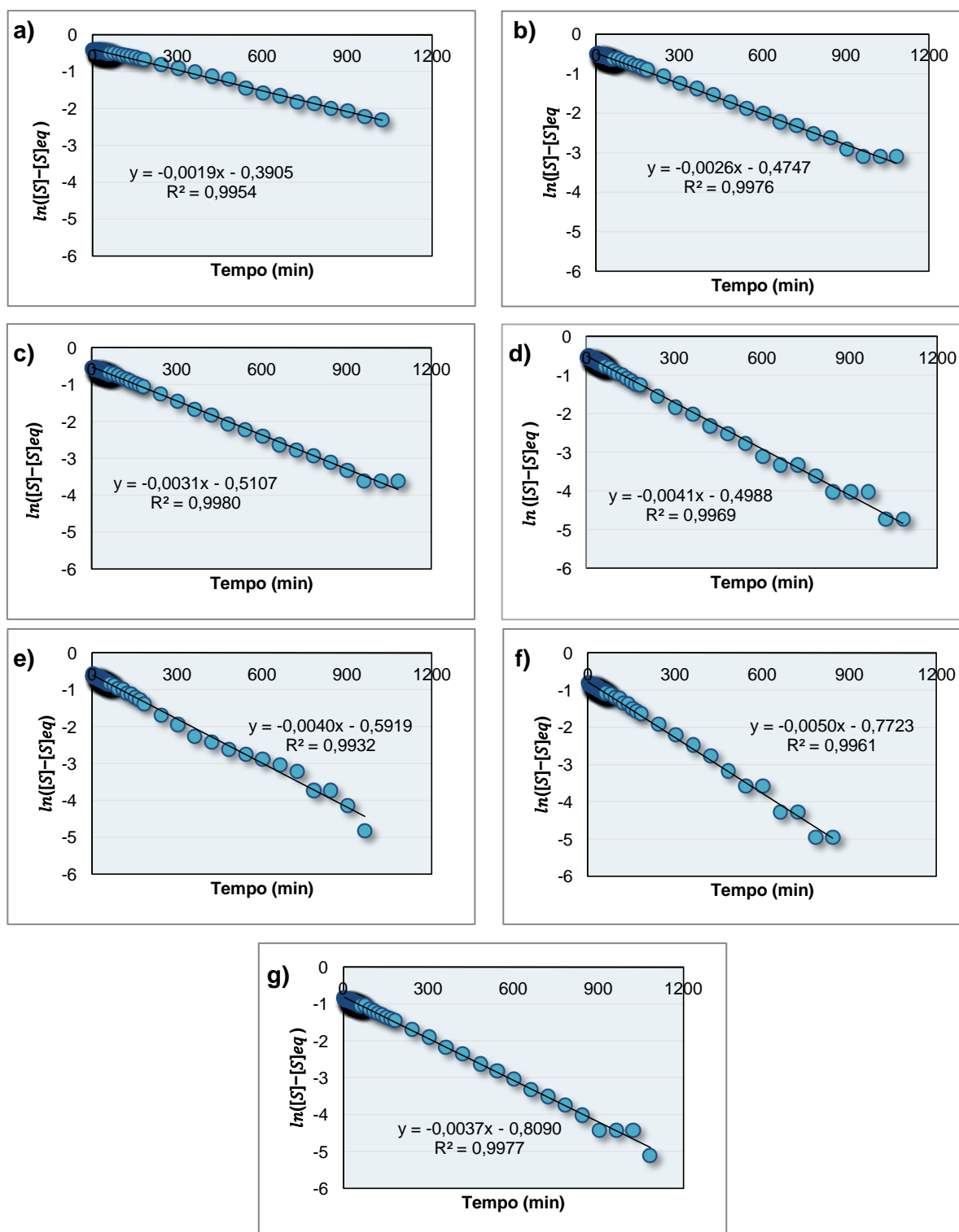


Figura 47. Equação cinética linearizada ($\ln([S] - [S]_{eq}) \times t$) das reações entre fenilacetileno e BMMI-Pro em CDCl_3 em diferentes concentrações: a) $0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de substrato e $0,09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LI; b) $0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c) $0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; d) $0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; e) $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; f) $0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; g) $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

A equação deduzida foi utilizada para plotar gráficos de $\ln([S] - [S]_{eq}) \times t$. (Figura 47). Conforme o esperado, foram obtidas retas com coeficiente de correlação próximos a 1, provando a ordem da reação. Além disso, o valor de $(k'_2 + k'_{-2})$ pode ser obtido pela inclinação da reta (coeficiente angular). Os valores de k'_2 e k'_{-2} foram calculados para cada reação, sendo que em todos os casos os valores de k'_2 ficaram na ordem de grandeza 10^{-3} e o k'_{-2} na ordem de 10^{-4} min^{-1} , mostrando que a reação direta é favorida (Tabela 13).

Tabela 13. Estudo cinético da reação de deuteração do fenilacetileno com BMMI-Pro em CDCl_3 .

Entrada	[S] [LI]		0,6	0,7	0,8	0,9	Dados ^[a]
1	0,18		$3,77 \times 10^{-3}$	$4,96 \times 10^{-3}$	$4,04 \times 10^{-3}$	$4,153 \times 10^{-3}$	$(k'_2 + k'_{-2}) (\text{min}^{-1})$
			$3,24 \times 10^{-3}$	$4,28 \times 10^{-3}$	$3,45 \times 10^{-3}$	$3,44 \times 10^{-3}$	$k'_2 (\text{min}^{-1})$
			$5,24 \times 10^{-4}$	$6,98 \times 10^{-4}$	$5,61 \times 10^{-4}$	$5,60 \times 10^{-4}$	$k'_{-2} (\text{min}^{-1})$
			0,084	0,098	0,112	0,126	$[S]_{eq} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
			6,14	6,14	6,14	6,14	K'_2
			0,9977	0,9961	0,9932	0,9969	R^2
2	0,15		-	-	-	$3,14 \times 10^{-3}$	$(k'_2 + k'_{-2}) (\text{min}^{-1})$
			-	-	-	$2,67 \times 10^{-3}$	$k'_2 (\text{min}^{-1})$
			-	-	-	$4,34 \times 10^{-4}$	$k'_{-2} (\text{min}^{-1})$
			-	-	-	0,126	$[S]_{eq} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
			-	-	-	6,14	K'_2
			-	-	-	0,9980	R^2
3	0,12		-	-	-	$2,58 \times 10^{-3}$	$(k'_2 + k'_{-2}) (\text{min}^{-1})$
			-	-	-	$2,24 \times 10^{-3}$	$k'_2 (\text{min}^{-1})$
			-	-	-	$3,64 \times 10^{-4}$	$k'_{-2} (\text{min}^{-1})$
			-	-	-	0,126	$[S]_{eq} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
			-	-	-	6,14	K'_2
			-	-	-	0,9976	R^2
4	0,09		-	-	-	$1,88 \times 10^{-3}$	$(k'_2 + k'_{-2}) (\text{min}^{-1})$
			-	-	-	$1,63 \times 10^{-3}$	$k'_2 (\text{min}^{-1})$
			-	-	-	$2,66 \times 10^{-4}$	$k'_{-2} (\text{min}^{-1})$
			-	-	-	0,126	$[S]_{eq} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
			-	-	-	6,14	K'_2
			-	-	-	0,9954	R^2

^[a] Dados calculados a partir da aplicação da Equação 35 dos resultados obtidos por análise de RMN de ^1H .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

Dados da concentração do substrato no equilíbrio ($[S]_{eq}$) também podem ser observados na Tabela 13. Nota-se que quanto menor a concentração inicial do substrato, menor será sua concentração no equilíbrio. E o mais interessante, que quando a concentração do substrato é mantida constante variando apenas a quantidade de catalisador, o equilíbrio é atingido no mesmo ponto de concentração ($0,126 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Esta independência em relação a concentração do LI reforça a ideia de ordem zero em relação ao catalisador, que devido a um equilíbrio associado, mantém sua concentração constante.

Por fim, a constante de equilíbrio efetiva (K'_2) pode ser obtida calculando a razão entre k'_2 e k'_{-2} (k'_2/k'_{-2}), conforme visto no método da resolução cinética nas vizinhanças do equilíbrio (item 2.6.1.4).¹⁴² Os resultados demonstram que todas as reações apresentam a mesma constante de equilíbrio efetiva, provando a validade do método.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE III: APLICAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS NA CAPTURA DE CO₂

5.3 CAPTURA DE CO₂

Nosso grupo pesquisa em colaboração com outros centros de investigação já demonstrou que análises de RMN de alta pressão (RMN-AP) permitem determinar facilmente a solubilidade do CO₂ em LIs. Além disto, a técnica auxilia na localização das regiões específicas de residência do CO₂ na estrutura do LI e a natureza das espécies formadas entre LI-CO₂.^{50, 104} Deste modo, análises de RMN-AP foram utilizadas na avaliação da solubilidade de CO₂ em soluções aquosas de LI na tentativa de reforçar o estudo da aplicação do complexo LI@H₂O. Para este fim, o LI BMMI-Im foi escolhido devido sua conhecida capacidade sorção de CO₂^{107, 193} e por ter apresentado a formação do complexo com a água, como citado anteriormente.

Soluções aquosas de BMMI-Im com diferentes concentrações (variando entre 0 e 1000 mol de H₂O por mol de LI) foram preparadas, pressurizadas com CO₂ e avaliadas em relação a solubilidade do gás (Tabela 14). Os espectros de RMN de ¹³C obtidos demonstraram o surgimento de um sinal próximo a 159 ppm, indicando claramente a formação de uma outra espécie química, atribuído ao bicarbonato decorrente da reação da H₂O (confinada na estrutura do LI) com o CO₂ adicionado na amostra. Ainda, um sinal próximo a 124 ppm pode ser observado, correspondente ao CO₂ livre dissolvido na solução (fisissorção) (Figuras 48-49 e Figuras em anexo A88-A97).

Primeiramente, foi estudado o efeito da concentração da solução mantendo-se a pressão constante em 20 bar (Tabela 14, entradas 1-5). Nota-se que a formação de bicarbonato aumenta de 0,33 para 1,96 mol_{HCO₃}/mol_{LI} com o aumento da quantidade de H₂O adicionada, indicando que o LI está catalisando a reação entre CO₂ e H₂O (entrada 2 e 4 respectivamente). Na relação de 1/1000 (LI/H₂O) observa-se 10,1 mols de CO₂ sorvido, sendo 1,96 mol de HCO₃ e 8,15 fisissorvido, conforme visto na (Figura 48). Resultado de dissolução de CO₂ elevado em comparação aos reportados na literatura, como o observado recentemente por Chen e colaboradores. Este grupo reportou sorção de 1,69 mol_{CO₂}/mol_{LI} através da ativação de grupos carboxilatos utilizando LIs derivados de aminoácidos.¹⁹⁴ Outro relato importante é a sorção via soluções aquosas de metildietanolamina (MDEA), comumente usada pela indústria (1 mol_{MDEA}/15 mol_{H₂O}), que demonstram uma capacidade de sorção de 0,63 mol_{CO₂}/mol_{amina} sob 28 bar de pressão e 40 °C.¹⁹⁵

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE III

Tabela 14. Solubilidade de CO₂ em diferentes soluções aquosas (X/H₂O) a 25 °C.^[a]

Entrada	X	Conc. (mol _X /mol _{H₂O})	P (bar)	Fisissorvido (mol _{CO₂} /mol _{LI})	HCO ₃ ⁻ (mol _{HCO₃} /mol _{LI})
1	BMMI·Im	1/0	20	0	n.d. ^[b]
2	BMMI·Im	1/2	20	0	0,33
3	BMMI·Im	1/10	20	0	0,92
4	BMMI·Im	1/100	20	0,36	1,32
5	BMMI·Im	1/1000	20	8,15	1,96
6	BMMI·Im	1/100	1 ^[d]	n.d. ^[c]	n.d. ^[c]
7	BMMI·Im	1/100	5	n.d.	0,66
8	BMMI·Im	1/100	10	0,45	1,09
9	-	0/1	1 ^[e]	n.d. ^[c]	n.d. ^[c]
10	- ^[f]	0/1	20	0,41	—
11	NaOH ^[f]	1/100	20	0,55	0,75

^[a] Determinado por RMN de ¹³C quantitativo, através da integração do sinal em 159 ppm (bicarbonato) e 124 ppm (CO₂ fisissorvido) usando o C6 (CH₃-N) em 34 ppm como padrão interno (Figuras A88-A97). ^[b] n.d. - não detectável (o LI é um óleo pastoso). ^[c] n.d. - não detectável em RMN de ¹³C na abundância natural. ^[d] Usando 1 bar de ¹³CO₂, as quantidades relativas observadas são 1 mol CO₂/ 6,25 mol de HCO₃. ^[e] Usando 1 bar de ¹³CO₂, as quantidades relativas observadas são 1 mol CO₂/ 0,01 mol de HCO₃. ^[f] Determinado usando etanol como padrão interno.

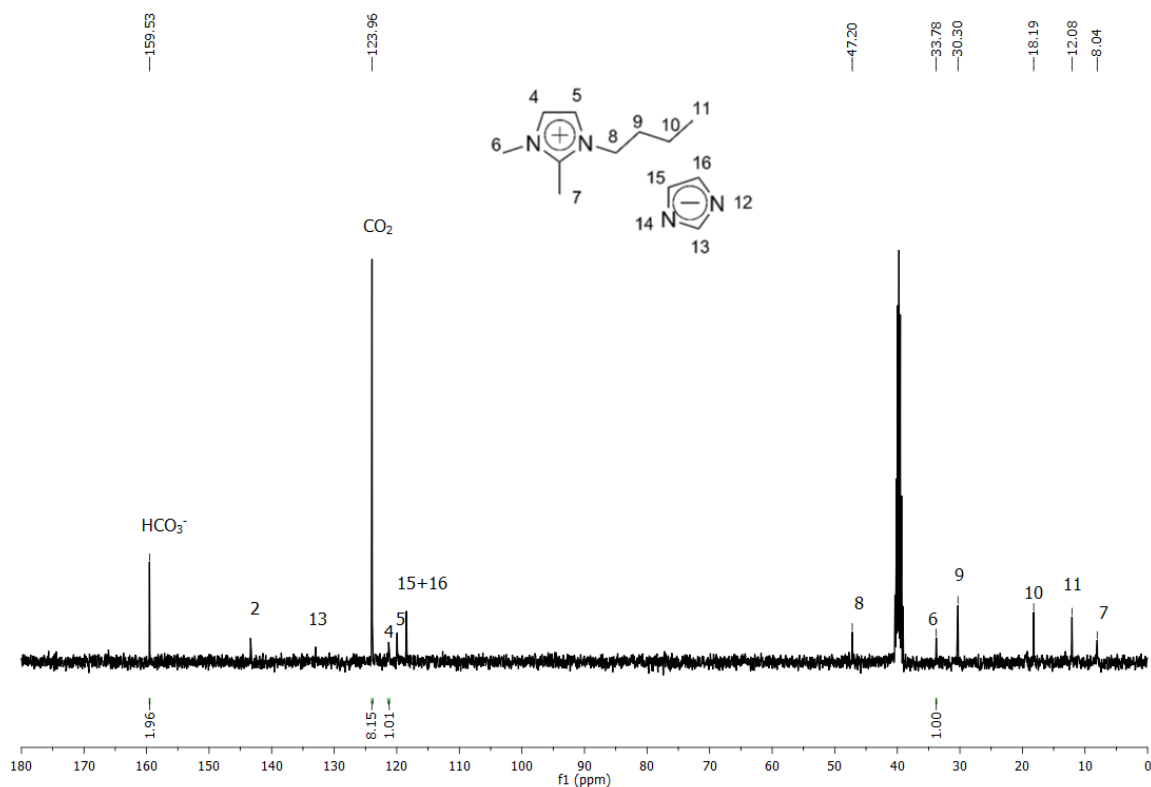


Figura 48. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de $\text{DMSO-}d_6$) do $\text{BMMI}\cdot\text{Im}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1000) + CO_2 (20 bar).

Em seguida foi estudada a influência da pressão de CO_2 , variando entre 1 e 20 bar para a solução de concentração de 1/100 ($\text{BMMI}\cdot\text{Im}/\text{H}_2\text{O}$) (Tabela 14, entrada 4,6-8, Figura 49). Nota-se que a solubilidade de CO_2 na solução aumenta com o aumento da pressão, passando de indetectável por RMN de ^{13}C na abundância natural a 1 bar para a 1,68 $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{LI}}$ a 20 bar (entrada 6 e 4, respectivamente). Comparando com a sorção em água pura, mesmo sob 20 bar de pressão, não foi possível detectar o bicarbonato no espectro de RMN de ^{13}C em abundância natural, somente o CO_2 fisissorvido (entrada 10), sugerindo que o LI atua como catalisador da formação do HCO_3^- . Ao utilizar 1 bar de $^{13}\text{CO}_2$ marcado em água pura, as duas espécies puderam ser observadas em uma proporção de 1 $\text{mol}_{\text{fisissorvido}}$ para 0,01 $\text{mol}_{\text{HCO}_3^-}$ (entrada 9, Figura A96). Já o mesmo teste com a solução de $\text{BMMI}\cdot\text{Im}/\text{H}_2\text{O}$ (1/100) demonstrou uma relação de 0,16 $\text{mol}_{\text{fisissorvido}}$ para 1 $\text{mol}_{\text{HCO}_3^-}$, reafirmando a ativação da água pelo LI (entrada 6, Figura A94). Por fim, é possível analisar que a solubilidade do CO_2 na solução aquosa de NaOH (1/100) é 1,3 $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{NaOH}}$ (0,55

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE III

mol fisissorivo e 0,75 mol de bicarbonato) mostrando a capacidade de sorção superior da água pura, mas inferior que a do LI (entrada 11).

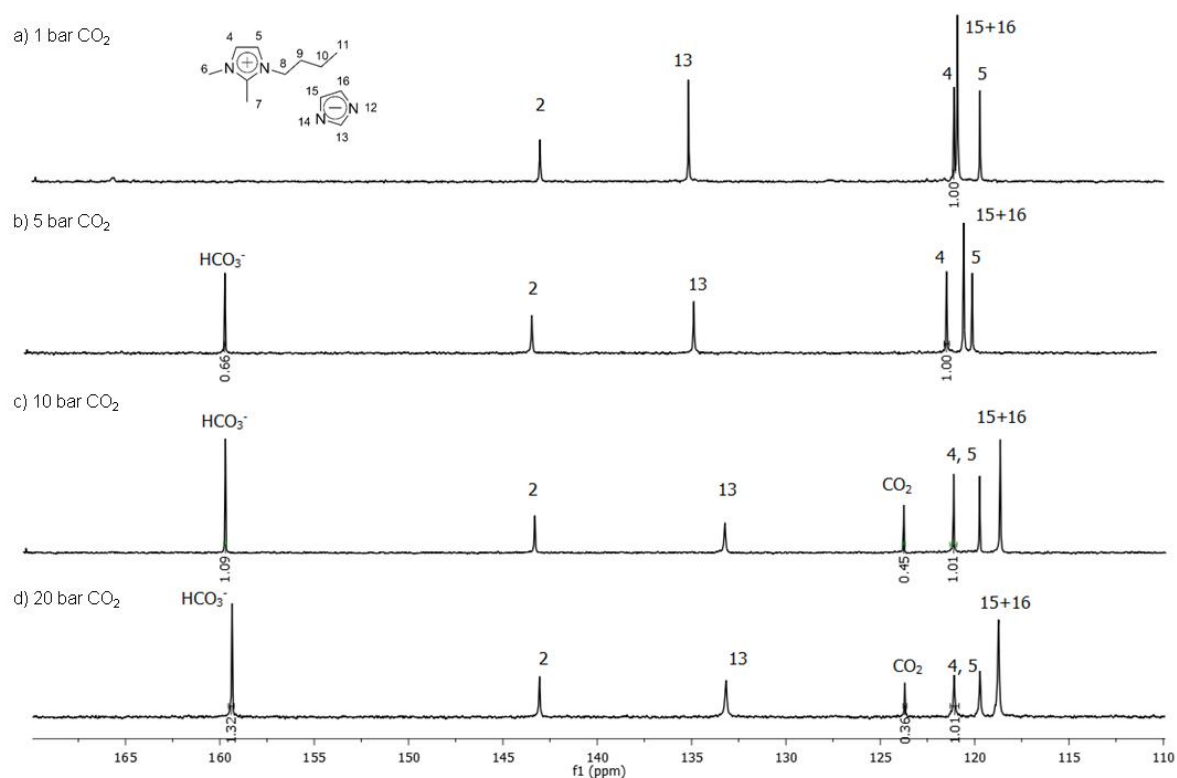


Figura 49. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de $\text{DMSO-}d_6$) da solução $\text{BMMI}\cdot\text{Im}/\text{H}_2\text{O}$ (1/100) + CO_2 : (a) 1 bar, (b) 5 bar, (c) 10 bar, (d) 20 bar.

Ao avaliar os resultados descritos na literatura para LIIs menos higroscópicos, contendo ânions menos básicos, como BF_4 , PF_6 e NTf_2 , os espectros de captura de CO_2 (sob pressões entre 10 e 80 bar) demonstraram somente um sinal em 124 ppm, correspondente a forma fisissorvida.^{50, 104} A fim comparativo, um teste da solubilidade de CO_2 sob 10 bar de pressão em $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$ seco e hidratado foi realizado. Observou-se que a adição de água resultou um espectro muito similar ao do LI seco e quase a mesma quantidade de CO_2 dissolvido pode ser detectada, 0,15 $\text{molCO}_2/\text{mol}_{\text{LI}}$ para o seco e 0,13 $\text{molCO}_2/\text{mol}_{\text{LI}}$ para o hidratado (Figura 50). Isto comprova que não ocorre a ativação da água nestes LI, sendo que a presença de água não compete com os locais de sorção de CO_2 .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE III

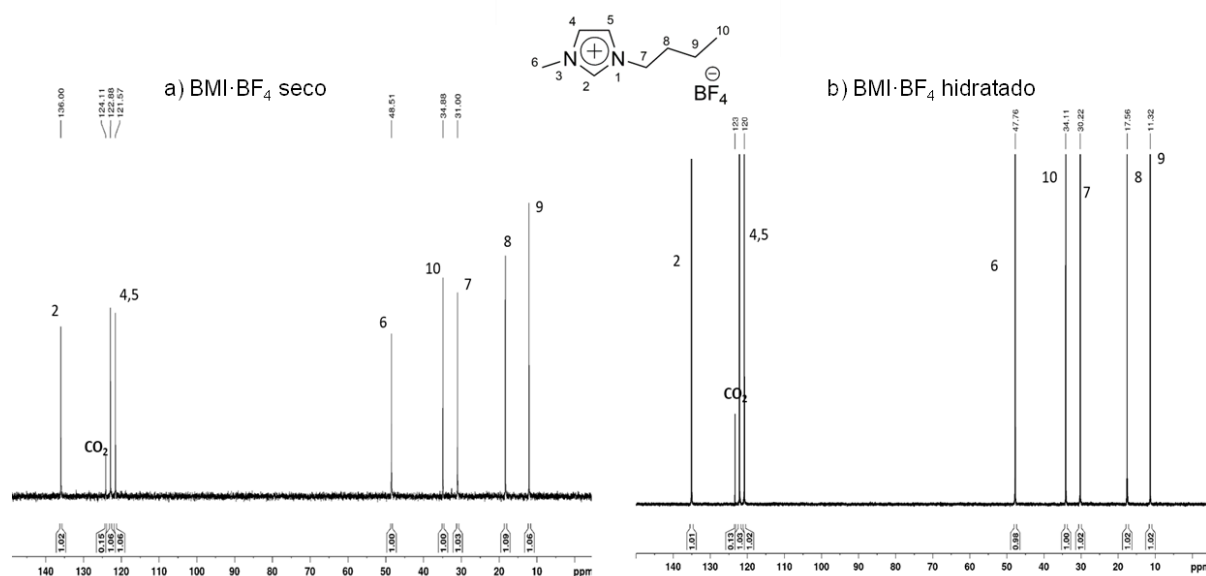


Figura 50. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz) do BMI- BF_4 com 10 bar de CO_2 : (a) seco; (b) com H_2O .

Por fim, testes de reciclagem do catalisador foram realizados utilizando uma solução aquosa de BMMI-Im (1/100), conforme Tabela 15.

Tabela 15. Solubilidade de CO_2 em soluções aquosas de BMMI-Im 1/100 sob 20 bar após 5 reciclagens.^[a]

Entrada / Ciclo ^[b]	Fisissorvido ($\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{LI}}$)	HCO_3^- ($\text{mol}_{\text{HCO}_3}/\text{mol}_{\text{LI}}$)
1	0,36	1,34
2	0,39	1,45
3	0,60	1,59
4	0,86	2,18
5	0,80	2,10

^[a] Determinado por RMN de ^{13}C quantitativo, através da integração do sinal em 159 ppm (bicarbonato) e 124 ppm (fisissorvido) usando o C6 ($\text{CH}_3\text{-N}$) em 34 ppm como padrão interno.^[b] Condições de reciclagem: despressurização e aquecimento a 50 °C por 16 horas, seguida de repressurização do sistema (20 bar CO_2) e quantificação via RMN de ^{13}C .

A possibilidade da reciclagem é comprovada com os experimentos, sendo que o complexo $\text{LI@H}_2\text{O}$ seguiu ativo mesmo após a 4ª recarga (Tabela 15). O pequeno aumento na sorção total de CO_2 com as reciclagens é devido à presença

de bicarbonato restante do experimento anterior que não foi completamente removido durante o período dessorção.

5.3.1 Mecanismo de captura de CO₂

Trabalhos anteriores encontraram sinais semelhantes aos aqui descritos em 159,0 ppm nos espectros de RMN de ¹³C-{¹H} os quais foram atribuídos a formação de um carbamato resultante da reação do imidazolato e outros ânion similares do LI com CO₂.^{107-108, 113, 194, 196} No entanto, no presente trabalho, a formação desta espécie pode ser descartada, pois não há o surgimento de sinais extras referentes aos C13, C15 e C16 do ânion ligado ao CO₂ no espectro de RMN de ¹³C, somente o sinal em 159 ppm e 124 ppm. Mais uma prova pode ser observada com os espectros de RMN de ¹⁵N do BMMI·Im após pressurização com 20 bar de CO₂, os quais mostram apenas três sinais para três átomos de N diferentes (dois para o cátion imidazólio e um para o ânion imidazolato), sendo que o espectro coletado foi muito similar ao do BMMI·Im na ausência de CO₂ (Figura 51). Além disso, o mapa do contorno do espectro do RMN de ¹H,¹⁵N-HMBC para o BMMI·Im/D₂O (1/100) sob 20 bar de CO₂ é equivalente ao observado para este mesmo LI sem CO₂ (Figura 52), comprovando assim a formação de bicarbonato e não de carbamato.

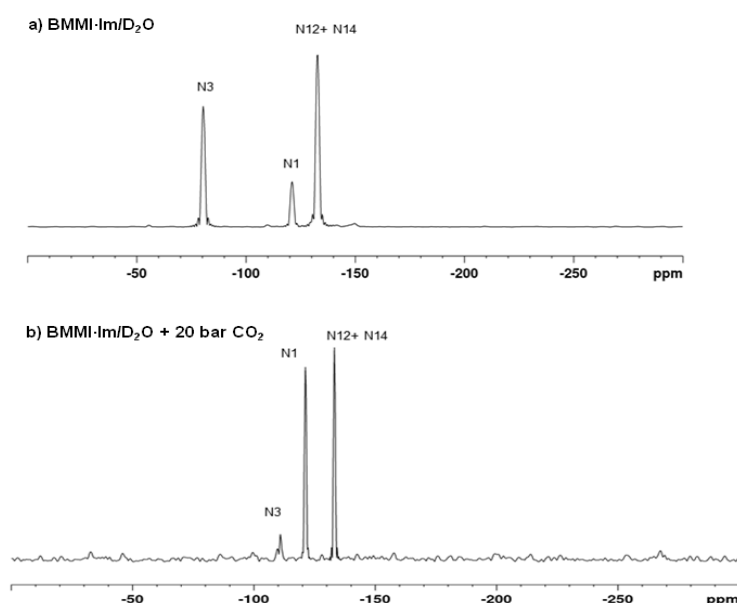


Figura 51. Espectro de RMN de ¹⁵N gerado pela projeção interna da dimensão indireta do ¹⁵N,¹H-HMBC (40,5 MHz) do BMMI·Im/D₂O sem CO₂ (a); e BMMI·Im/H₂O (1/100) + 20 bar de CO₂ com capilar de DMSO-*d*₆ (b).

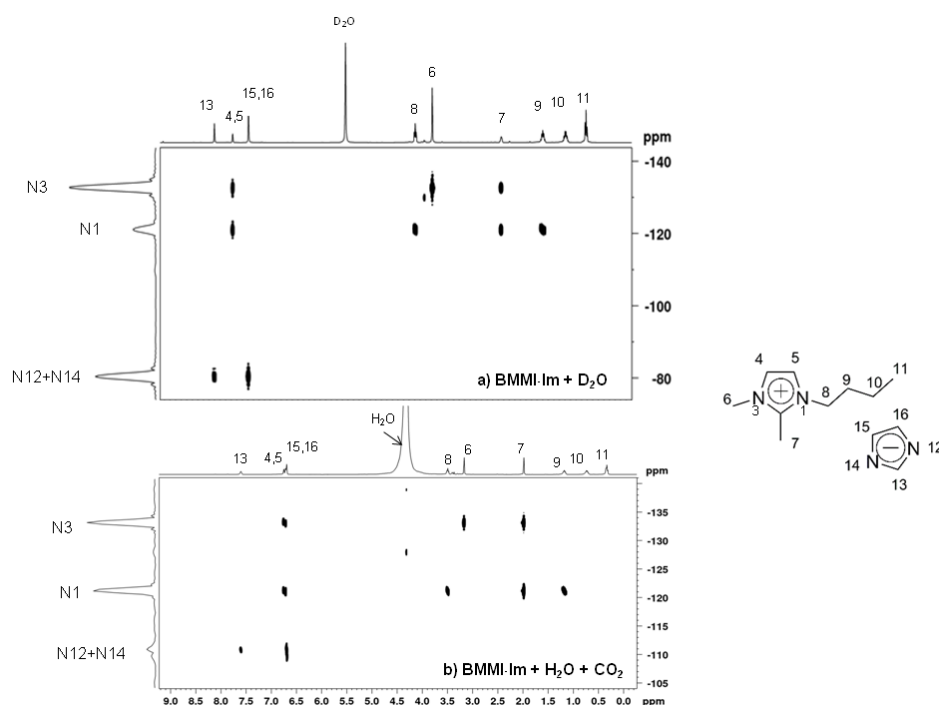


Figura 52. Mapa de contorno expandido do espectro de $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -HMBC (40,5 MHz) do BMMI-Im/ D_2O sem CO_2 (a); e BMMI-Im/ H_2O (1/100) + 20 bar de CO_2 com capilar de $\text{DMSO}-d_6$ (b).

A presença de grande quantidade de bicarbonato por mol de LI em soluções mais diluídas é uma forte indicação de que a mistura de reação ($\text{LI}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) pode se comportar como um meio semelhante a um tampão, similar ao reportado na estabilização do ácido fórmico em misturas $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$.¹⁹⁷⁻¹⁹⁸ A via mais plausível para a formação do bicarbonato reforça a ideia do complexo $\text{LI}@\text{H}_2\text{O}$ atuar cataliticamente como uma base neutra, abstraindo o próton da H_2O encapsulada e gerando a espécie hidróxido. O CO_2 reage então com o OH^- formado e produz o bicarbonato (Figura 53). Esse processo pode ser facilmente revertido liberando CO_2 e H_2O , gerando a possibilidade de reciclagem e/ou reuso do CO_2 .

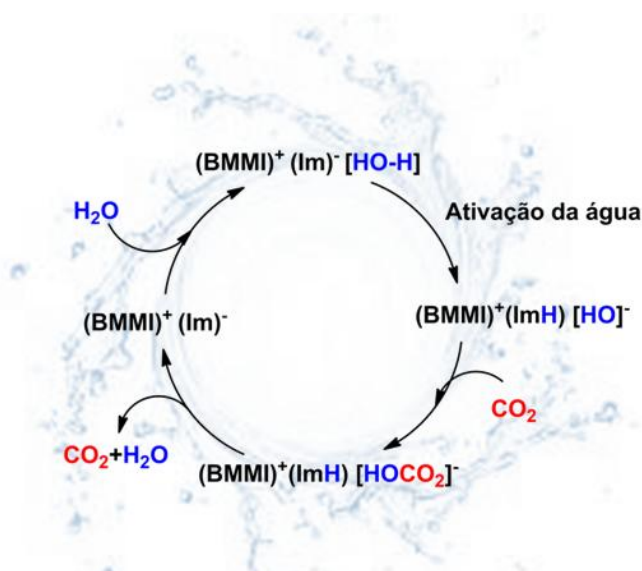


Figura 53. Mecanismo catalítico proposto para a captura de CO_2 via formação de bicarbonato.

Com o mecanismo proposto é possível reafirmar a importância da formação do complexo $\text{LI}@\text{H}_2\text{O}$ com o contato entre os pares de íons na solubilização do CO_2 .

6 CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

A água confinada nos líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio apresenta reatividade distinta de soluções aquosas de sais clássicos e modifica fortemente as propriedades do sistema resultante entre LI/água. Esta reatividade também está associada ao contato entre pares iônicos nos sais de imidazólio em solução exemplificado em reações catalíticas de troca isotópica e na captura de CO₂.

Neste trabalho, líquidos iônicos imidazólios foram sintetizados e estudados estruturalmente. A formação e estabilidade de pares iônicos em sais de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio com ânions básicos foi provada através de técnicas de RMN e cálculos teóricos. Um complexo entre água e LI (*guest@host*) também foi sugerido utilizando as mesmas técnicas de análise, incluindo dados de Difração de Raios-X. Cálculos teóricos de DFT foram utilizados para a obtenção dos dados sobre otimização de energia dos LIs secos e hidratados. Foi possível provar a existência de fortes ligações de H entre a H₂O e o PIC. Esta água confinada se mostrou necessária na catálise das reações de troca isotópica e na captura de CO₂, afetando fortemente a estrutura do LI.

A presença de um H ácido na estrutura dos ânions com caráter básico, possibilitando a atuação deste como base neutra, apresentou-se favorável tanto para o mecanismo de transferência de deutério, bem como para a grande solubilidade de CO₂ nestes LIs.

Os sais de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólio se mostraram eficientes catalisadores em reações de deuteração de substratos com H ácidos, como alcinos e cetonas, em CDCl₃. A capacidade do LI atuar como enriquecedor do deutério gerando até mesmo solventes deuterados através de condições brandas também foi provada, abrindo um escopo de novas reações.

A equação cinética de pseudoprimeira ordem da reação de deuteração do fenilacetileno usando BMMI-Pro como catalisador foi deduzida matematicamente e provada experimentalmente.

A técnica de RMN foi a principal técnica utilizada para a interpretação e para a comprovação dos resultados obtidos, se mostrando muito eficiente e abrangente. Esta, acompanhada de cálculos teóricos de DFT, deram sustentação às propostas do trabalho.

Por fim, as soluções aquosas de LIs reagiram reversivelmente com dióxido de carbono para formar espécies de bicarbonato, demonstrando uma enorme

6. CONCLUSÕES

capacidade de solubilização do gás. Um mecanismo reacional foi proposto envolvendo a água encapsulada no LI e a possibilidade de reciclagem comprovada. Estas soluções aquosas podem constituir uma alternativa viável para substituição de aminas empregadas em processos industriais de sequestro de CO₂.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Small, H.; Boyack, K. W.; Klavans, R., Identifying emerging topics in science and technology. *Research Policy* **2014**, *43* (8), 1450-1467.
2. Chandrasekhar, S.; Vijaykumar, B. V. D.; Mahesh Chandra, B.; Raji Reddy, C.; Naresh, P., Flow chemistry approach for partial deuteration of alkynes: synthesis of deuterated taxol side chain. *Tetrahedron Letters* **2011**, *52* (30), 3865-3867.
3. Zhan, M.; Jiang, H.; Pang, X.; Zhang, T.; Xu, R.; Zhao, L.; Liu, Y.; Gong, Y.; Chen, Y., A convenient method for the Ru(0)-catalyzed regioselective deuteration of N-alkyl-substituted anilines. *Tetrahedron Letters* **2014**, *55* (36), 5070-5073.
4. Atzrodt, J.; Derdau, V.; Fey, T.; Zimmermann, J., The Renaissance of H/D Exchange. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (41), 7744-7765.
5. Bijani, S.; Jain, V.; Padmanabhan, D.; Pandey, B.; Shah, A., Mixed Pd/C and Pt/C as efficient catalysts for deuteration of Mesalamine. *Tetrahedron Letters* **2015**, *56* (10), 1211-1214.
6. Sanderson, K. M., Big interest in heavy drugs: The drug industry is seeking profits by modifying hydrogen in existing medications. *Nature* **2009**, *458*, 269.
7. Modvig, A.; Andersen, T. L.; Taaning, R. H.; Lindhardt, A. T.; Skrydstrup, T., Two-Chamber Hydrogen Generation and Application: Access to Pressurized Deuterium Gas. *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79* (12), 5861-5868.
8. Pieters, G.; Taglang, C.; Bonnefille, E.; Gutmann, T.; Puente, C.; Berthet, J.-C.; Dugave, C.; Chaudret, B.; Rousseau, B., Regioselective and Stereospecific Deuteration of Bioactive Aza Compounds by the Use of Ruthenium Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (1), 230-234.
9. Klei, S. R.; Golden, J. T.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G., Iridium-Catalyzed H/D Exchange into Organic Compounds in Water. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (10), 2092-2093.
10. Skaddan, M. B.; Yung, C. M.; Bergman, R. G., Stoichiometric and Catalytic Deuterium and Tritium Labeling of "Unactivated" Organic Substrates with Cationic Ir(III) Complexes. *Organic Letters* **2004**, *6* (1), 11-13.
11. Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; McMath, S. E. J., A highly efficient synthetic procedure for deuteration of imidazoles and imidazolium salts. *Chemical Communications* **2001**, (4), 367-368.
12. Buncl, E.; Clement, O., Hydrogen isotope exchange in Pt-thiazole complexes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1995**, (7), 1333-1338.
13. Gao, P.; Li, S.; Bu, X.; Dang, S.; Liu, Z.; Wang, H.; Zhong, L.; Qiu, M.; Yang, C.; Cai, J.; Wei, W.; Sun, Y., Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst. *Nat Chem* **2017**, advance online publication.
14. Du, Y.; Yuan, Y.; Rochelle, G. T., Volatility of amines for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2017**, *58*, 1-9.
15. McCrellis, C.; Taylor, S. F. R.; Jacquemin, J.; Hardacre, C., Effect of the Presence of MEA on the CO₂ Capture Ability of Superbase Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, *61* (3), 1092-1100.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

16. Rogers, R. D.; Seddon, K. R., Ionic liquids - Solvents of the future? *Science* **2003**, 302 (5646), 792-793.
17. Kim, Y.-J.; Streitwieser, A., Basicity of a Stable Carbene, 1,3-Di-tert-butylimidazol-2-ylidene, in THF1. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124 (20), 5757-5761.
18. Scholten, J. D.; Ebeling, G.; Dupont, J., On the involvement of NHC carbenes in catalytic reactions by iridium complexes, nanoparticle and bulk metal dispersed in imidazolium ionic liquids. *Dalton Transactions* **2007**, (47), 5554-5560.
19. Handy, S. T.; Okello, M., The 2-Position of Imidazolium Ionic Liquids: Substitution and Exchange. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, 70 (5), 1915-1918.
20. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z., Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews* **2002**, 102 (10), 3667-3691.
21. Wasserscheid, P.; Keim, W., Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39 (21), 3773-3789.
22. Mumford, K. A.; Mirza, N. R.; Stevens, G. W., Review: Room Temperature Ionic Liquids and System Designs for CO₂ Capture. *Energy Procedia* **2017**, 114, 2671-2674.
23. Bicak, N., A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. *Journal of Molecular Liquids* **2005**, 116 (1), 15-18.
24. Peter Wasserscheid, T. W., Ionic Liquids in Synthesis. *Wiley Online Library* **2008**, 2 ed.
25. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D., Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 373 (1-2), 1-56.
26. Handy, S. T., Room Temperature Ionic Liquids: Different Classes and Physical Properties. *Current Organic Chemistry* **2005**, 9 (10), 959-988.
27. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Exnar, I.; Gratzel, M., Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal Of The American Chemical Society* **2003**, 125 (5), 1166-1167.
28. Reich, R. A.; Stewart, P. A.; Bohaychick, J.; Urbanski, J. A., Base oil properties of ionic liquids. *Lubrication Engineering* **2003**, 59 (7), 16.
29. Abraham, M. H.; Zissimos, A. M.; Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Rogers, R. D.; Acree, W. E., Some novel liquid partitioning systems: Water-ionic liquids and aqueous biphasic systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, 42 (3), 413-418.
30. Paulechka, Y. U.; Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Vydrov, O. A.; Magee, J. W.; Frenkel, M., Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the ideal gas state. *Journal Of Chemical And Engineering Data* **2003**, 48 (3), 457-462.
31. Dupont, J., On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal Of The Brazilian Chemical Society* **2004**, 15 (3), 341-350.
32. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; De Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J. P., C-H-pi interactions in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetraphenylborate molten salt: Solid and solution structures. *Chemistry-A European Journal* **2000**, 6 (13), 2377-2381.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

33. Dupont, J., From Molten Salts to Ionic Liquids: A "Nano" Journey. *Accounts Of Chemical Research* **2011**, *44* (11), 1223-1231.
34. Welton, T., Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* (21-24), 2459-2477.
35. Stassen, H. K.; Ludwig, R.; Wulf, A.; Dupont, J., Imidazolium Salt Ion Pairs in Solution. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (23), 8324-8335.
36. Huang, J.; Rüther, T., Why are Ionic Liquids Attractive for CO₂ Absorption? An Overview. *Australian Journal of Chemistry* **2009**, *62* (4), 298-308.
37. Tubbs, J. D.; Hoffmann, M. M., Ion-Pair Formation of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide in Low Dielectric Media. *Journal of Solution Chemistry* **2004**, *33* (4), 381-394.
38. Sadek, H.; Fuoss, R. M., Electrolyte-solvent Interaction. IV. Tetrabutylammonium Bromide in Methanol-Carbon Tetrachloride and Methanol-Heptane Mixtures. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76* (23), 5897-5901.
39. Grunwald, E., Interpretation of Data Obtained in Nonaqueous Media. *Analytical Chemistry* **1954**, *26* (11), 1696-1701.
40. Hu, X.; Lin, Q.; Gao, J.; Wu, Y.; Zhang, Z., Anion–cation and ion–solvent interaction of some typical ionic liquids in solvents with different dielectric constant. *Chemical Physics Letters* **2011**, *516* (1–3), 35-39.
41. Berthod, A.; Kozak, J. J.; Anderson, J. L.; Ding, J.; Armstrong, D. W., Ionic liquid-alkane association in dilute solutions. *Theoretical Chemistry Accounts* **2007**, *117* (1), 127-135.
42. Mele, A.; Tran, C. D.; Lacerda, S. H. D., The structure of a room-temperature ionic liquid with and without trace amounts of water: The role of C-H center dot center dot center dot O and C-H center dot center dot center dot F interactions in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (36), 4364-4366.
43. Stange, P.; Fumino, K.; Ludwig, R., Ion Speciation of Protic Ionic Liquids in Water: Transition from Contact to Solvent-Separated Ion Pairs. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (10), 2990-2994.
44. Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J., Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution. *Journal Of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (10), 4341-4349.
45. Scholten, J. D.; Leal, B. C.; Dupont, J., Transition Metal Nanoparticle Catalysis in Ionic Liquids. *Acs Catalysis* **2012**, *2* (1), 184-200.
46. Huang, J. F.; Chen, P. Y.; Sun, I. W.; Wang, S. P., NMR evidence of hydrogen bond in methyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate room temperature ionic liquid. *Spectroscopy Letters* **2001**, *34* (5), 591-603.
47. Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T., Evidence for hydrogen-bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its implications for

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids. *Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions* **1994**, (23), 3405-3413.

48. Fumino, K.; Stange, P.; Fossog, V.; Hempelmann, R.; Ludwig, R., Equilibrium of Contact and Solvent-Separated Ion Pairs in Mixtures of Protic Ionic Liquids and Molecular Solvents Controlled by Polarity. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (47), 12439-12442.

49. Wulf, A.; Fumino, K.; Ludwig, R., Spectroscopic Evidence for an Enhanced Anion–Cation Interaction from Hydrogen Bonding in Pure Imidazolium Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49 (2), 449-453.

50. Corvo, M. C.; Sardinha, J.; Menezes, S. C.; Einloft, S.; Seferin, M.; Dupont, J.; Casimiro, T.; Cabrita, E. J., Solvation of Carbon Dioxide in [C₄mim][BF₄] and [C₄mim][PF₆] Ionic Liquids Revealed by High-Pressure NMR Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (49), 13024-13027.

51. Holloczki, O.; Malberg, F.; Welton, T.; Kirchner, B., On the origin of ionicity in ionic liquids. Ion pairing versus charge transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16 (32), 16880-16890.

52. Katsuta, S.; Imai, K.; Kudo, Y.; Takeda, Y.; Seki, H.; Nakakoshi, M., Ion Pair Formation of Alkylimidazolium Ionic Liquids in Dichloromethane. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, 53 (7), 1528-1532.

53. Schulz, P. S.; Muller, N.; Bosmann, A.; Wasserscheid, P., Effective chirality transfer in ionic liquids through ion-pairing effects. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46 (8), 1293-1295.

54. Bernardes, C. E. S.; Minas da Piedade, M. E.; Canongia Lopes, J. N., The Structure of Aqueous Solutions of a Hydrophilic Ionic Liquid: The Full Concentration Range of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Water. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115 (9), 2067-2074.

55. Abe, H.; Takekiyo, T.; Aono, M.; Kishimura, H.; Yoshimura, Y.; Hamaya, N., Polymorphs in room-temperature ionic liquids: Hierarchical structure, confined water and pressure-induced frustration. *Journal of Molecular Liquids* **2015**, 210, Part B, 200-214.

56. Abe, H.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y.; Saihara, K.; Shimizu, A., Anomalous Freezing of Nano-Confined Water in Room-Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Nitrate. *ChemPhysChem* **2016**, 17 (8), 1136-1142.

57. Takekiyo, T.; Yamazaki, K.; Yamaguchi, E.; Abe, H.; Yoshimura, Y., High Ionic Liquid Concentration-Induced Structural Change of Protein in Aqueous Solution: A Case Study of Lysozyme. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116 (36), 11092-11097.

58. Abe, H.; Takekiyo, T.; Shigemi, M.; Yoshimura, Y.; Tsuge, S.; Hanasaki, T.; Ohishi, K.; Takata, S.; Suzuki, J.-i., Direct Evidence of Confined Water in Room-Temperature Ionic Liquids by Complementary Use of Small-Angle X-ray and Neutron Scattering. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, 5 (7), 1175-1180.

59. Saihara, K.; Yoshimura, Y.; Ohta, S.; Shimizu, A., Properties of Water Confined in Ionic Liquids. *Scientific Reports* **2015**, 5, 10619.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

60. Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A.; Welton, T., Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3 (23), 5192-5200.
61. Singh, T.; Kumar, A., Cation–anion–water interactions in aqueous mixtures of imidazolium based ionic liquids. *Vibrational Spectroscopy* **2011**, 55 (1), 119-125.
62. Jiang, W.; Wang, Y.; Voth, G. A., Molecular Dynamics Simulation of Nanostructural Organization in Ionic Liquid/Water Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111 (18), 4812-4818.
63. Schenk, J.; Panne, U.; Albrecht, M., Interaction of Levitated Ionic Liquid Droplets with Water. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116 (48), 14171-14177.
64. Tong, C. C.; Hwang, K. C., Enhancement of OLED Efficiencies and High-Voltage Stabilities of Light-Emitting Materials by Deuteration. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111 (8), 3490-3494.
65. Khrizman, A.; Cheng, H. Y.; Bottini, G.; Moyna, G., Observation of aliphatic C-H[three dots, centered]X hydrogen bonds in imidazolium ionic liquids. *Chemical Communications* **2015**, 51 (15), 3193-3195.
66. Lanman, J.; Prevelige Jr, P. E., High-sensitivity mass spectrometry for imaging subunit interactions: hydrogen/deuterium exchange. *Current Opinion in Structural Biology* **2004**, 14 (2), 181-188.
67. Fang, M.-J.; Zhang, H.; Liao, C.; Qiu, Y.-K.; Fang, H.; Zheng, Z.-Y.; Gao, X.; Zhao, Y.-F.; Wu, Z., Using positive-ion electrospray ionization mass spectrometry and H/D exchange study phosphoryl group transfer reactions involved in amino acid ester isopropyl phosphoramidates of Brefeldin A. *Analytica Chimica Acta* **2015**, 853, 391-401.
68. Monroe, E. B.; Kang, S.; Kyere, S. K.; Li, R.; Prevelige Jr, P. E., Hydrogen/Deuterium Exchange Analysis of HIV-1 Capsid Assembly and Maturation. *Structure* **2010**, 18 (11), 1483-1491.
69. Sabot, C.; Kumar, K. A.; Antheaume, C.; Mioskowski, C., Triazabicyclodecene: An Effective Isotope Exchange Catalyst in CDCl₃. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, 72 (13), 5001-5004.
70. Li, J.; Suppiah, S.; Kutchcoskie, K., Wetproofed catalysts for hydrogen isotope exchange. Google Patents US3888974: 2005.
71. Mao, J.; Liu, Z.; Tang, C.; He, Y.; Zhu, J.; Chen, Y.; Mao, Z.; Chai, S., Method of confirming hydrogen/deuterium exchange in constructions of biological samples and determining the percentage of deuterium in biological samples. Google Patents WO2005050196A1: 2005.
72. Junk, T.; Catallo, W. J., Preparative supercritical deuterium exchange in arenes and heteroarenes. *Tetrahedron Letters* **1996**, 37 (20), 3445-3448.
73. Werstiuk, N. H.; Ju, C., Protium–deuterium exchange of substituted pyridines in neutral D₂O at elevated temperatures. *Canadian Journal of Chemistry* **1989**, 67 (1), 5-10.
74. Kiuru, P. S.; Wähälä, K., Microwave-assisted synthesis of deuterium labeled estrogen fatty acid esters. *Steroids* **2006**, 71 (1), 54-60.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

75. Donald A. Pavia, G. M. L., George S. Kriz, James R. Vyvyan, Introdução à espectroscopia. *Cengage Learning* **2010**, 4 ed.
76. Coumbarides, G. S.; Dingjan, M.; Eames, J.; Flinn, A.; Northen, J., An efficient laboratory synthesis of α -deuteriated profens. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals* **2006**, 49 (10), 903-914.
77. Berthelette, C.; Scheigetz, J., Base-catalyzed deuterium and tritium labelling of 1-biphenyl-4-ylpropane-1,2-dione and deuteration of aryl methyl ketones. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals* **2004**, 47 (12), 891-894.
78. Yabe, Y.; Sawama, Y.; Monguchi, Y.; Sajiki, H., Site-Selective Deuterated-Alkene Synthesis with Palladium on Boron Nitride. *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19 (2), 484-488.
79. Sean P. Bew, G. D. H.-G., Jenny. A. Lovell, and Christophe Poullain, Mild Reaction Conditions for the Terminal Deuteration of Alkynes. *Organic Letters* **2012**, 14 (2), 456-459.
80. Lenges, C. P.; White, P. S.; Brookhart, M., Hydrogen/Deuterium Exchange Reactions and Transfer Hydrogenations Catalyzed by $[C_5Me_5Rh(olefin)_2]$ Complexes: Conversion of Alkoxysilanes to Silyl Enolates. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121 (18), 4385-4396.
81. Beringhelli, T.; Carlucci, L.; D'Alfonso, G.; Ciani, G.; Proserpio, D. M., H/D exchange via reversible pyridine ortho-metallation, and competition between C-H oxidative addition and CO coordination in hydrido-carboxyl triangular rhenium clusters: a 1H -NMR investigation. X-ray crystal structure of the anion $[Re_3(\mu-H)_2(CO)_{11}(Py)]^-$. *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 504 (1-2), 15-26.
82. Buncel, E.; Clement, O.; Onyido, I., Catalysis of Isotopic Hydrogen Exchange in 1-Methylimidazole by Cr(III). *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116 (6), 2679-2680.
83. Yamamoto, M.; Oshima, K.; Matsubara, S., Platinum(IV) Oxide Catalyzed H-D Exchange Reactions in Arylsilanes. *Organic Letters* **2004**, 6 (26), 5015-5017.
84. Fiordaliso, E. M.; Dahl, S.; Chorkendorff, I., Strong Metal Support Interaction of Pt and Ru Nanoparticles Deposited on HOPG Probed by the H-D Exchange Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116 (9), 5773-5780.
85. Mathews, C. J.; Smith, P. J.; Welton, T.; White, A. J. P.; Williams, D. J., In situ formation of mixed phosphine-imidazolylidene palladium complexes in room-temperature ionic liquids. *Organometallics* **2001**, 20 (18), 3848-3850.
86. Dupont, J.; Spencer, J., On the noninnocent nature of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43 (40), 5296-5297.
87. Giernoth, R.; Bankmann, D., Transition-metal-free synthesis of perdeuterated imidazolium ionic liquids by alkylation and H/D exchange. *European Journal Of Organic Chemistry* **2008**, (17), 2881-2886.
88. Lin, S.; Ding, M.; Chang, C.; Lue, S., Nuclear magnetic resonance spectroscopic study on ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts. *Tetrahedron* **2004**, 60 (42), 9441-9446.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

89. Handy, S. T.; Okello, M., Homogeneous supported synthesis using ionic liquid supports: Tunable separation properties. *Journal of Organic Chemistry* **2005**, 70 (7), 2874.
90. Dieter, K. M.; Dymek, C. J.; Heimer, N. E.; Rovang, J. W.; Wilkes, J. S., Ionic structure and interactions in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride- AlCl_3 molten-salts. *Journal Of The American Chemical Society* **1988**, 110 (9), 2722-2726.
91. Trulove, P. C.; Osteryoung, R. A., Proton speciation in ambient-temperature chloroaluminate ionic liquids. *Inorganic Chemistry* **1992**, 31 (19), 3980-3985.
92. Ott, L. S.; Cline, M. L.; Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Finke, R. G., Nanoclusters in ionic liquids: Evidence for N-heterocyclic carbene formation from imidazolium-based ionic liquids detected by H-2 NMR. *Journal Of The American Chemical Society* **2005**, 127 (16), 5758-5759.
93. Lin, S. T.; Ding, M. F.; Chang, C. W.; Lue, S. S., Nuclear magnetic resonance spectroscopic study on ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts. *Tetrahedron* **2004**, 60 (42), 9441.
94. Karadas, F.; Atilhan, M.; Aparicio, S., Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO_2 Capture and Natural Gas Sweetening. *Energy & Fuels* **2010**, 24 (11), 5817-5828.
95. Wang, W.-H.; Himeda, Y.; Muckerman, J. T.; Manbeck, G. F.; Fujita, E., CO_2 Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO_2 Reduction. *Chemical Reviews* **2015**, 115 (23), 12936-12973.
96. Koytsoumpa, E. I.; Bergins, C.; Kakaras, E., The CO_2 economy: Review of CO_2 capture and reuse technologies. *The Journal of Supercritical Fluids* **2017**.
97. Luis, P., Use of monoethanolamine (MEA) for CO_2 capture in a global scenario: Consequences and alternatives. *Desalination* **2016**, 380, 93-99.
98. Luo, X.; Wang, C., The development of carbon capture by functionalized ionic liquids. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2017**, 3, 33-38.
99. Muldoon, M. J.; Aki, S. N. V. K.; Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecke, J. F., Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111 (30), 9001-9009.
100. Hunt, A. J.; Sin, E. H. K.; Marriott, R.; Clark, J. H., Generation, Capture, and Utilization of Industrial Carbon Dioxide. *ChemSusChem* **2010**, 3 (3), 306-322.
101. Blanchard, L. A.; Hancu, D.; Beckman, E. J.; Brennecke, J. F., Green processing using ionic liquids and CO_2 . *Nature* **1999**, 399 (6731), 28-29.
102. Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J., Why Is CO_2 So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (16), 5300-5308.
103. Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F., Gas solubilities in 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. In *Ionic Liquids*, 2002; Vol. 818, pp 260-269.
104. Corvo, M. C.; Sardinha, J.; Casimiro, T.; Marin, G.; Seferin, M.; Einloft, S.; Menezes, S. C.; Dupont, J.; Cabrita, E. J., A Rational Approach to CO_2 Capture by Imidazolium Ionic

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Liquids: Tuning CO₂ Solubility by Cation Alkyl Branching. *ChemSusChem* **2015**, 8 (11), 1935-1946.

105. Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, J. H., CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124 (6), 926.

106. Wang, C.; Luo, H.; Jiang, D.-e.; Li, H.; Dai, S., Carbon Dioxide Capture by Superbase-Derived Protic Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49 (34), 5978-5981.

107. Wang, C.; Luo, X.; Luo, H.; Jiang, D.-e.; Li, H.; Dai, S., Tuning the Basicity of Ionic Liquids for Equimolar CO₂ Capture. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50 (21), 4918-4922.

108. Luo, X.; Guo, Y.; Ding, F.; Zhao, H.; Cui, G.; Li, H.; Wang, C., Significant Improvements in CO₂ Capture by Pyridine-Containing Anion-Functionalized Ionic Liquids through Multiple-Site Cooperative Interactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53 (27), 7053-7057.

109. Hasib-ur-Rahman, M.; Siaj, M.; Larachi, F., Ionic liquids for CO₂ capture—Development and progress. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2010**, 49 (4), 313-322.

110. Bara, J. E.; Carlisle, T. K.; Gabriel, C. J.; Camper, D.; Finotello, A.; Gin, D. L.; Noble, R. D., Guide to CO₂ Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48 (6), 2739-2751.

111. Klähn, M.; Seduraman, A., What Determines CO₂ Solubility in Ionic Liquids? A Molecular Simulation Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, 119 (31), 10066-10078.

112. Yang, J.; Yu, X.; Yan, J.; Tu, S.-T., CO₂ Capture Using Amine Solution Mixed with Ionic Liquid. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, 53 (7), 2790-2799.

113. Taylor, S. F. R.; McCrellis, C.; McStay, C.; Jacquemin, J.; Hardacre, C.; Mercy, M.; Bell, R. G.; de Leeuw, N. H., CO₂ Capture in Wet and Dry Superbase Ionic Liquids. *Journal of Solution Chemistry* **2015**, 44 (3), 511-527.

114. Anderson, K.; Atkins, M. P.; Estager, J.; Kuah, Y.; Ng, S.; Oliferenko, A. A.; Plechkova, N. V.; Puga, A. V.; Seddon, K. R.; Wassell, D. F., Carbon dioxide uptake from natural gas by binary ionic liquid-water mixtures. *Green Chemistry* **2015**, 17 (8), 4340-4354.

115. Giernoth, R.; Bröhl, A.; Brehm, M.; Lingscheid, Y., Interactions in ionic liquids probed by in situ NMR spectroscopy. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, 192, 55-58.

116. Brand, T.; Cabrita, E. J.; Berger, S., Intermolecular interaction as investigated by NOE and diffusion studies. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2005**, 46 (4), 159-196.

117. Gabl, S.; Steinhäuser, O.; Weingärtner, H., From Short-Range to Long-Range Intermolecular NOEs in Ionic Liquids: Frequency Does Matter. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (35), 9242-9246.

118. Mantz, R. A.; Trulove, P. C.; Carlin, R. T.; Osteryoung, R. A., ROESY NMR of Basic Ambient-Temperature Chloroaluminate Ionic Liquids. *Inorganic Chemistry* **1995**, 34 (14), 3846-3847.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

119. Mele, A.; Romano, G.; Giannone, M.; Ragg, E.; Fronza, G.; Raos, G.; Marcon, V., The local structure of ionic liquids: Cation-cation NOE interactions and internuclear distances in neat [BMIM][BF₄] and [BDMIM]-[BF₄]. *Angew Chem Int Edit* **2006**, 45 (7), 1123-1126.
120. Braun, D.; Steinhäuser, O., The intermolecular NOE is strongly influenced by dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 (13), 8509-8517.
121. Levitt, M. H., Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance. *John Wiley & Sons*, Chichester, UK. **2008**, 2ed.
122. Hansen, P. E., Isotope effects in nuclear shielding. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1988**, 20 (3), 207-255.
123. Claridge, T. D. W., High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. *Elsevier* **2012**, 27 (2 ed).
124. Jensen, F., Introduction to Computational Chemistry. *Wiley Library* **2007**, 2 ed.
125. Freitas, L. C. G., Prêmio Nobel de Química 1998: Walter Kohn e John A. Pople. *Química Nova* **1999**, 22 (2), 293-298.
126. Alcácer, L., Introdução a Mecânica Quântica com aplicações à química computacional moderna. *Editora Livraria da Física* **2012**.
127. Drut, J. E.; Furnstahl, R. J.; Platter, L., Toward ab initio density functional theory for nuclei. *Progress in Particle and Nuclear Physics* **2010**, 64 (1), 120-168.
128. Chai, J.-D.; Head-Gordon, M., Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10 (44), 6615-6620.
129. Enomoto, T.; Nakamori, Y.; Matsumoto, K.; Hagiwara, R., Ion-Ion Interactions and Conduction Mechanism of Highly Conductive Fluorohydrogenate Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 (10), 4324-4332.
130. Tan, S. Y. S.; Izgorodina, E. I., Comparison of the Effective Fragment Potential Method with Symmetry-Adapted Perturbation Theory in the Calculation of Intermolecular Energies for Ionic Liquids. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2016**, 12 (6), 2553-2568.
131. Hunt, P. A.; Ashworth, C. R.; Matthews, R. P., Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chemical Society Reviews* **2015**, 44 (5), 1257-1288.
132. Sobczyk, L.; Grabowski, S. J.; Krygowski, T. M., Interrelation between H-Bond and Pi-Electron Delocalization. *Chemical Reviews* **2005**, 105 (10), 3513-3560.
133. Steiner, T., The hydrogen bond in the solid state. *Angew Chemie International Edition* **2002**, 41 (1), 48-76.
134. Grabowski, S. J., Hydrogen Bonding - New Insights. *Springer* **2006**.
135. Medeiros-Silva, J.; Jekhmene, S.; Baldus, M.; Weingarth, M., Hydrogen bond strength in membrane proteins probed by time-resolved ¹H-detected solid-state NMR and MD simulations. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **2017**, xx-xx, doi: 10.1016/j.ssnmr.2017.03.003.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

136. Jeffrey, G. A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*. 1 ed.; Oxford University Press: Oxford, 1997.
137. Kim, H. S.; Ha, S. H.; Sethaphong, L.; Koo, Y.-M.; Yingling, Y. G., The relationship between enhanced enzyme activity and structural dynamics in ionic liquids: a combined computational and experimental study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16 (7), 2944-2953.
138. Matthews, R. P.; Welton, T.; Hunt, P. A., Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16 (7), 3238-3253.
139. Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M., The nature of .pi.-pi. interactions. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112 (14), 5525-5534.
140. Gao, W.; Tian, Y.; Xuan, X., How the cation–cation π – π stacking occurs: A theoretical investigation into ionic clusters of imidazolium. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2015**, 60, 118-123.
141. Bagchi, T. P.; Sen, P. K., Combined differential and integral method for analysis of non-isothermal kinetic data. *Thermochimica Acta* **1981**, 51 (2), 175-189.
142. Peter Atkins, J. d. P., Físico-Química. *Editora LTC* **2002**, 3 (7 ed).
143. Faria, A. P. O. R. B., Ordens não inteiras em cinética química. *Química Nova* **2010**, 33 (6), 1412-1415.
144. Ball, D., Kinetics of Consecutive Reactions: First Reaction, First-Order; Second Reaction, Zeroth Order. *Journal of Chemical Education* **1998**, 75 (7), 917.
145. Shiraki, R.; Brantley, S. L., Kinetics of near-equilibrium calcite precipitation at 100°C: An evaluation of elementary reaction-based and affinity-based rate laws. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1995**, 59 (8), 1457-1471.
146. Fürstner, A.; Alcarazo, M.; Goddard, R.; Lehmann, C. W., Coordination Chemistry of Ene-1,1-diamines and a Prototype “Carbodicarbene”. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (17), 3210-3214.
147. Farmer, V.; Welton, T., The oxidation of alcohols in substituted imidazolium ionic liquids using ruthenium catalysts. *Green Chemistry* **2002**, 4 (2), 97-102.
148. Chen, X.; Li, X.; Song, H.; Qian, Y.; Wang, F., Solvent-free aza-Markovnikov and aza-Michael additions promoted by a catalytic amount of imidazolide basic ionic liquids. *Tetrahedron Letters* **2011**, 52 (28), 3588-3591.
149. Zanatta, M.; Girard, A.-L.; Marin, G.; Ebeling, G.; dos Santos, F. P.; Valsecchi, C.; Stassen, H.; Livotto, P. R.; Lewis, W.; Dupont, J., Confined water in imidazolium based ionic liquids: a supramolecular guest@host complex case. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, 18 (27), 18297-18304.
150. Zanatta, M.; Girard, A.-L.; Simon, N. M.; Ebeling, G.; Stassen, H. K.; Livotto, P. R.; dos Santos, F. P.; Dupont, J., The Formation of Imidazolium Salt Intimate (Contact) Ion Pairs in Solution. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53 (47), 12817-12821.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

151. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; deSouza, R. F., Preparation of 1-butyl-3-methylimidazolium based room temperature ionic liquids. *Organic Synthesis* **2002**, 79, 236-246.
152. Itoh, T.; Matsushita, Y.; Abe, Y.; Han, S.-h.; Wada, S.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Takai, S.; Morimoto, M.; Hirose, Y., Increased Enantioselectivity and Remarkable Acceleration of Lipase-Catalyzed Transesterification by Using an Imidazolium PEG-Alkyl Sulfate Ionic Liquid. *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12 (36), 9228-9237.
153. Simon, N. M. Líquidos iônicos funcionalizados com ânions carboxilatos: materiais alternativos para absorção de CO₂ e catálise de reações de cicloadição. Dissertação de Mestrado: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
154. Sarkar, A.; Roy, S. R.; Parikh, N.; Chakraborti, A. K., Nonsolvent Application of Ionic Liquids: Organo-Catalysis by 1-Alkyl-3-methylimidazolium Cation Based Room-Temperature Ionic Liquids for Chemoselective N-tert-Butyloxycarbonylation of Amines and the Influence of the C-2 Hydrogen on Catalytic Efficiency. *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, 76 (17), 7132-7140.
155. Choi, Y.-S.; Shim, Y. N.; Lee, J.; Yoon, J. H.; Hong, C. S.; Cheong, M.; Kim, H. S.; Jang, H. G.; Lee, J. S., Ionic liquids as benign catalysts for the carbonylation of amines to formamides. *Applied Catalysis A: General* **2011**, 404 (1–2), 87-92.
156. Sistla, Y. S.; Khanna, A., CO₂ absorption studies in amino acid-anion based ionic liquids. *Chemical Engineering Journal* **2015**, 273, 268-276.
157. Ferlin, N.; Courty, M.; Van Nhien, A. N.; Gatard, S.; Pour, M.; Quilty, B.; Ghavre, M.; Hai; Kummerer, K.; Gathergood, N.; Bouquillon, S., Tetrabutylammonium proline-based ionic liquids: a combined asymmetric catalysis, antimicrobial toxicity and biodegradation assessment. *RSC Advances* **2013**, 3 (48), 26241-26251.
158. Rouch, A.; Castellan, T.; Fabing, I.; Saffon, N.; Rodriguez, J.; Constantieux, T.; Plaquevent, J.-C.; Genisson, Y., Tartrate-based ionic liquids: unified synthesis and characterisation. *RSC Advances* **2013**, 3 (2), 413-426.
159. Chen, K.; Shi, G.; Zhang, W.; Li, H.; Wang, C., Computer-Assisted Design of Ionic Liquids for Efficient Synthesis of 3(2H)-Furanones: A Domino Reaction Triggered by CO₂. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138 (43), 14198-14201.
160. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography* **2009**, 42 (2), 339-341.
161. Gildea, R. J.; Bourhis, L. J.; Dolomanov, O. V.; Grosse-Kunstleve, R. W.; Puschmann, H.; Adams, P. D.; Howard, J. A. K., iotbx.cif: a comprehensive CIF toolbox. *Journal of Applied Crystallography* **2011**, 44 (6), 1259-1263.
162. Sheldrick, G., A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A* **2008**, 64 (1), 112-122.
163. Chai, J. D.; Head-Gordon, M., Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10 (44), 6615-6620.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

164. Kendall, R. A.; Jr., T. H. D.; Harrison, R. J., Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 96 (9), 6796-6806.
165. M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, **2013**.
166. Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E., GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, 4 (3), 435-447.
167. Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M., Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, 126 (1), 014101.
168. Parrinello, M.; Rahman, A., Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics* **1981**, 52 (12), 7182-7190.
169. Hess, B.; Bekker, H.; Berendsen, H. J. C.; Fraaije, J. G. E. M., LINCS: A linear constraint solver for molecular simulations. *Journal of Computational Chemistry* **1997**, 18 (12), 1463-1472.
170. Miyamoto, S.; Kollman, P. A., Settle: An analytical version of the SHAKE and RATTLE algorithm for rigid water models. *Journal of Computational Chemistry* **1992**, 13 (8), 952-962.
171. Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G., A smooth particle mesh Ewald method. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, 103 (19), 8577-8593.
172. Caleman, C.; van Maaren, P. J.; Hong, M.; Hub, J. S.; Costa, L. T.; van der Spoel, D., Force Field Benchmark of Organic Liquids: Density, Enthalpy of Vaporization, Heat Capacities, Surface Tension, Isothermal Compressibility, Volumetric Expansion Coefficient, and Dielectric Constant. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, 8 (1), 61-74.
173. Wang, J.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; Case, D. A., Development and testing of a general amber force field. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, 25 (9), 1157-1174.
174. Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L., Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, 79 (2), 926-935.
175. Zanatta, M. Versatilidade no emprego de líquidos iônicos imidazólicos: aplicações na captura e fixação química de CO₂. Dissertação de Mestrado: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

176. Evans, D. A.; Ripin, D. H. B. Bordwell pKa Table (Acidity in DMSO).
177. Giernoth, R.; Bankmann, D., Transition-metal free ring deuteration of imidazolium ionic liquid cations. *Tetrahedron Letters* **2006**, 47 (25), 4293-4296.
178. Scholten, J. D.; Dupont, J., Alkene Hydroformylation Catalyzed by Rhodium Complexes in Ionic Liquids: Detection of Transient Carbene Species. *Organometallics* **2008**, 27 (17), 4439-4442.
179. Reichardt, C.; Welton, T., Appendix A. Properties, Purification, and Use of Organic Solvents. In *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley 2010; pp 549-586.
180. Yan, J.-L.; Mao, X.-A.; Shen, L.-F., Chemical exchange effect on the intensities of the 2D NOE cross peaks. *Chemical Physics Letters* **1997**, 272 (3), 278-283.
181. Bothner-By, A. A.; Stephens, R. L.; Lee, J.; Warren, C. D.; Jeanloz, R. W., Structure determination of a tetrasaccharide: transient nuclear Overhauser effects in the rotating frame. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106 (3), 811-813.
182. Turro, N. J., Molecular structure as a blueprint for supramolecular structure chemistry in confined spaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, 102 (31), 10766-10770.
183. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A., NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, 62 (21), 7512-7515.
184. Turro, N. J., Supramolecular structure and dynamics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, 102 (31), 10765.
185. Leal, B. C.; Scholten, J. D.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; de Pedro, I.; Fernandez Barquin, L.; Dupont, J., Interacting Superparamagnetic Iron(II) Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization in Ionic Liquids. *Inorganic Chemistry* **2016**, 55 (2), 865-870.
186. Lozano, P.; de Diego, T.; Carrie, D.; Vaultier, M.; Iborra, J. L., Continuous green biocatalytic processes using ionic liquids and supercritical carbon dioxide. *Chemical Communications* **2002**, (7), 692.
187. Holloczki, O.; Nyulaszi, L., Neutral species from "non-protic" N-heterocyclic ionic liquids. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, 9 (8), 2634-2640.
188. Mishra, S. K.; Suryaprakash, N., Study of H/D exchange rates to derive the strength of intramolecular hydrogen bonds in halo substituted organic building blocks: An NMR spectroscopic investigation. *Chemical Physics Letters* **2015**, 639, 254-260.
189. Jonathan Clayden, N. G., Stuart Warren, Peter Wothers, *Organic Chemistry*. Oxford University Press: 2001; Vol. 1.
190. Deetlefs, M.; Hardacre, C.; Nieuwenhuyzen, M.; Sheppard, O.; Soper, A. K., Structure of ionic liquid-benzene mixtures. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (4), 1593-1598.
191. Fonseca, G. S.; Domingos, J. B.; Nome, F.; Dupont, J., On the kinetics of iridium nanoparticles formation in ionic liquids and olefin hydrogenation. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2006**, 248 (1-2), 10-16.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

192. Yasaka, Y.; Wakai, C.; Matubayasi, N.; Nakahara, M., Slowdown of H/D Exchange Reaction Rate and Water Dynamics in Ionic Liquids: Deactivation of Solitary Water Solvated by Small Anions in 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Chloride. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (4), 541-543.
193. Zhang, Y.; Wu, Z.; Chen, S.; Yu, P.; Luo, Y., CO₂ Capture by Imidazolate-Based Ionic Liquids: Effect of Functionalized Cation and Dication. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52* (18), 6069-6075.
194. Chen, F.-F.; Huang, K.; Zhou, Y.; Tian, Z.-Q.; Zhu, X.; Tao, D.-J.; Jiang, D.-e.; Dai, S., Multi-Molar Absorption of CO₂ by the Activation of Carboxylate Groups in Amino Acid Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (25), 7166-7170.
195. Shen, K. P.; Li, M. H., Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyldiethanolamine. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1992**, *37* (1), 96-100.
196. Hollingsworth, N.; Taylor, S. F. R.; Galante, M. T.; Jacquemin, J.; Longo, C.; Holt, K. B.; de Leeuw, N. H.; Hardacre, C., Reduction of Carbon Dioxide to Formate at Low Overpotential Using a Superbase Ionic Liquid. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (47), 14164-14168.
197. Rohmann, K.; Kothe, J.; Haenel, M. W.; Englert, U.; Hölscher, M.; Leitner, W., Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid with a Highly Active Ruthenium Acridophos Complex in DMSO and DMSO/Water. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (31), 8966-8969.
198. Moret, S.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G., Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. **2014**, *5*, 4017.

8 ANEXOS

8. ANEXOS

8.1 Caracterização dos LIs

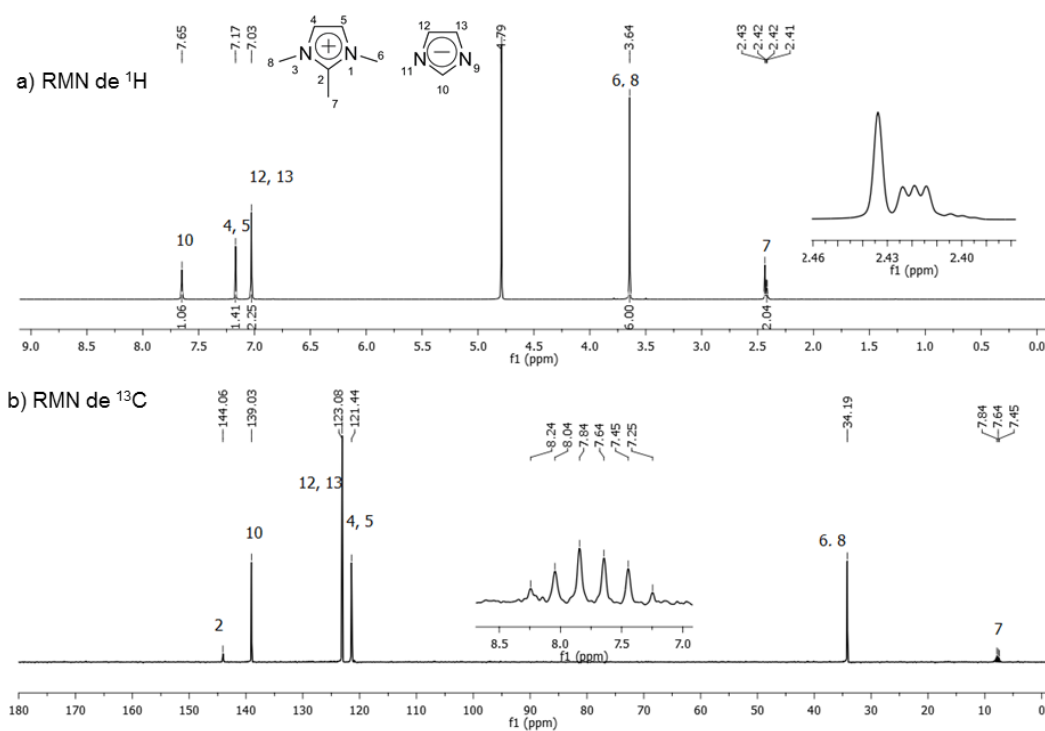


Figura A1. Espectros de RMN do MMMI·Im em D_2O ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$): (a) RMN de ^1H (400 MHz) e (b) RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz).

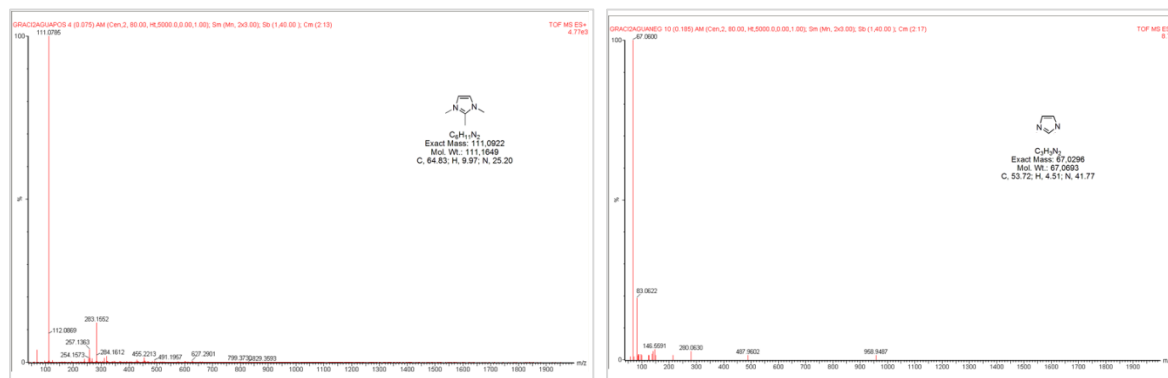


Figura A2. Espectro de *ESI-HRMS* MMMI·Im em água: modo positivo (esquerda), modo negativo (direita).

8. ANEXOS

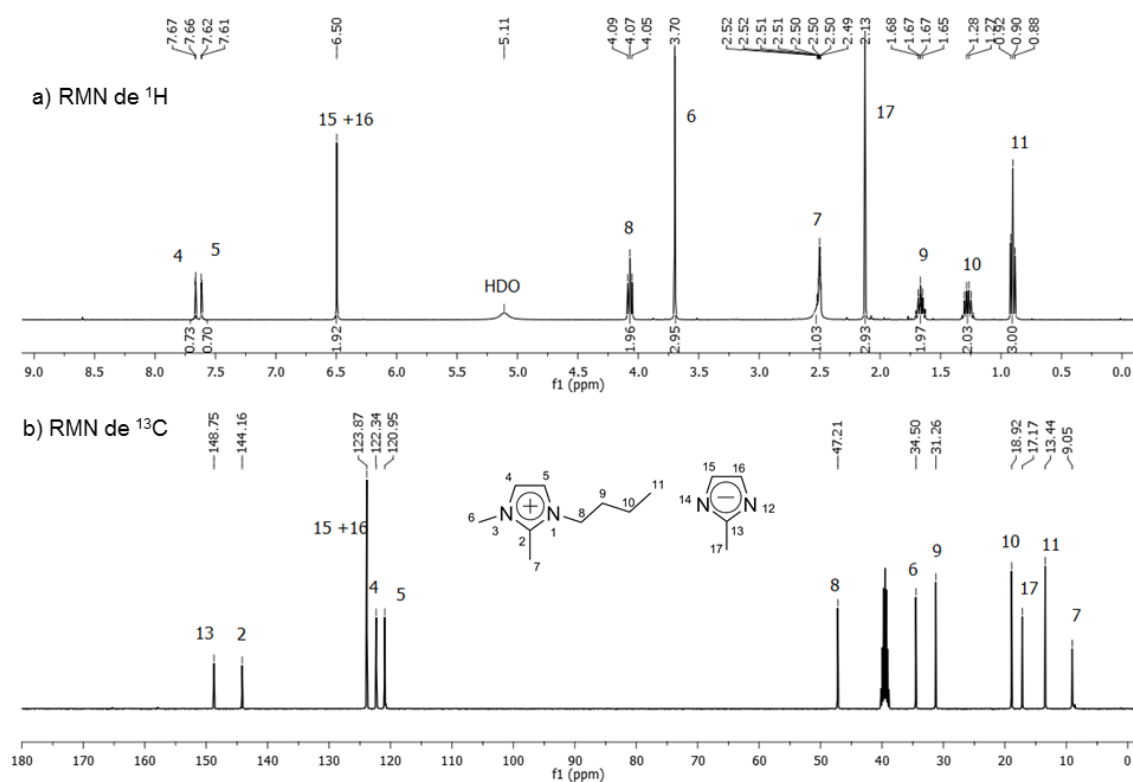


Figura A3. Espectros de RMN do BMMI-Melm em DMSO ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): (a) RMN de ^1H (400 MHz) e (b) RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz).

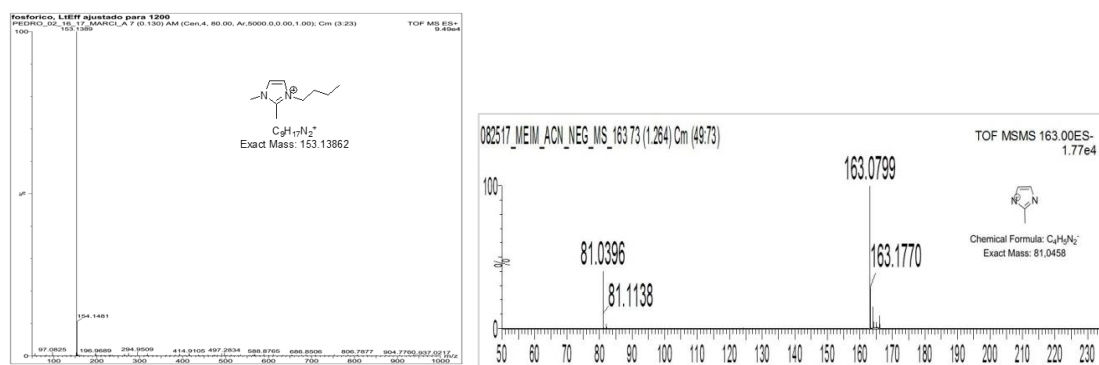


Figura A4. Espectro de *ESI-HRMS* BMMI-Melm em MeCN: modo positivo (esquerda), modo negativo (direita).

Figura A5. Espectros de RMN do BMMI-Pir em D₂O: (a) RMN de ¹H (400 MHz) e (b) RMN de ¹³C-{¹H} (100 MHz).



8. ANEXOS

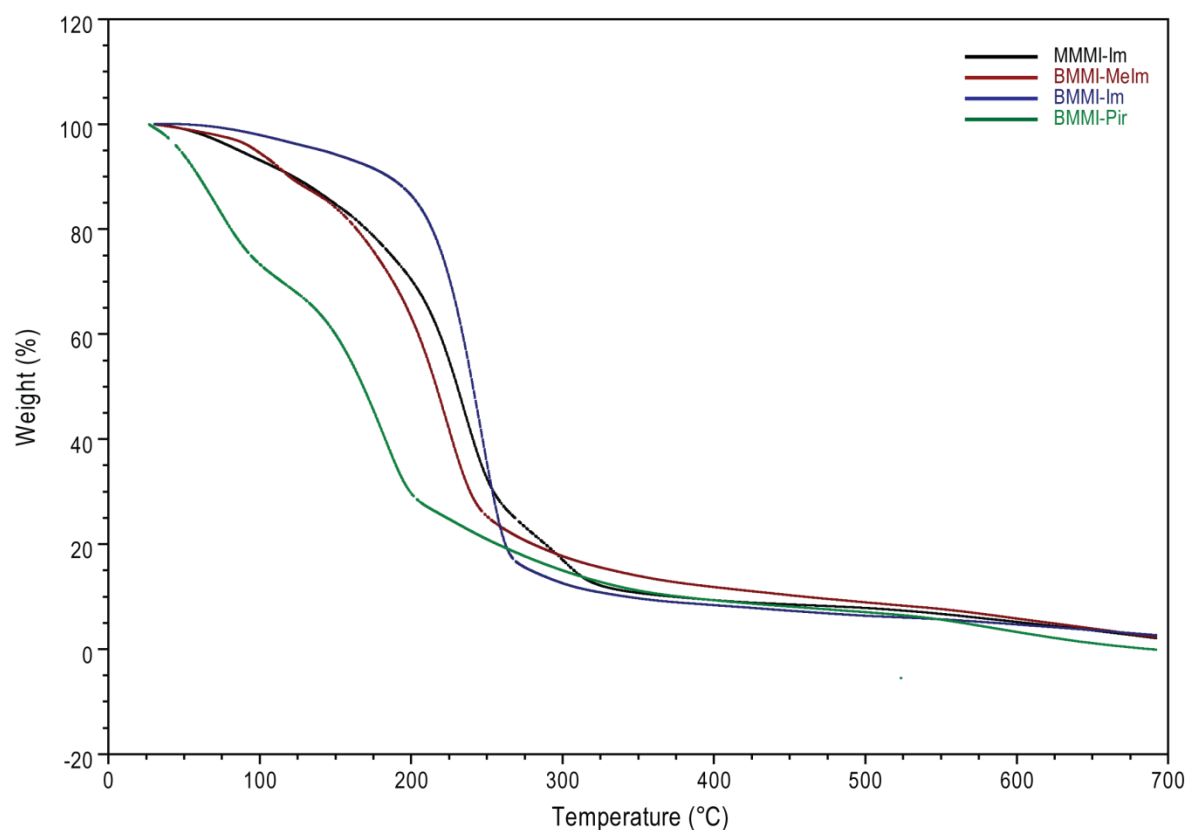


Figura A7. Termograma da análise termogravimétrica dos LIs.

8.2 Reações de deuteração dos LIs

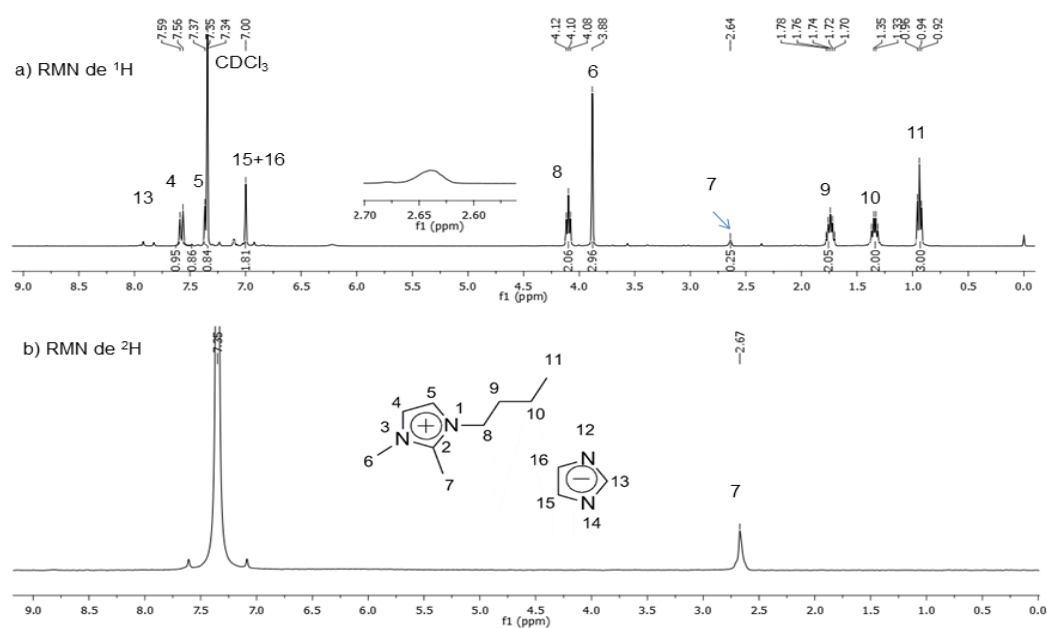


Figura A8. Espectros de RMN do BMMI·Im em CDCl_3 ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 1 h: (a) ^1H (400 MHz) e (b) ^2H (61,4 MHz).

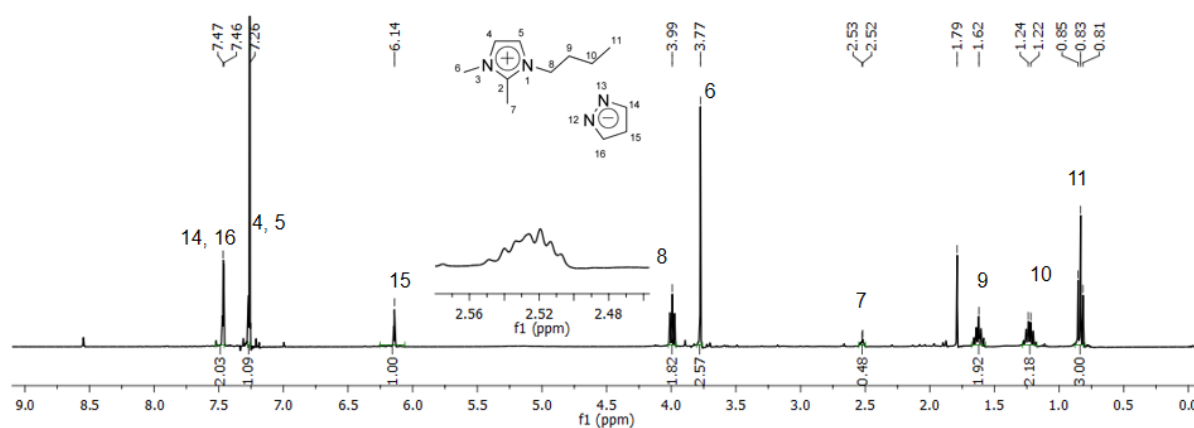


Figura A9. Espectros de RMN de ^1H do BMMI-Pir em CDCl_3 ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 1 h.

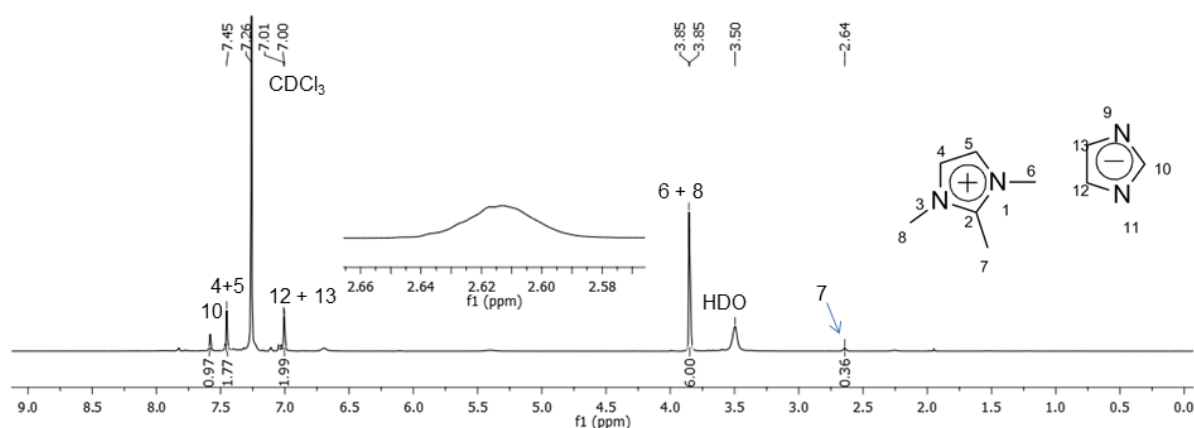


Figura A10. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do MMMI-Im em CDCl_3 ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 1 h.

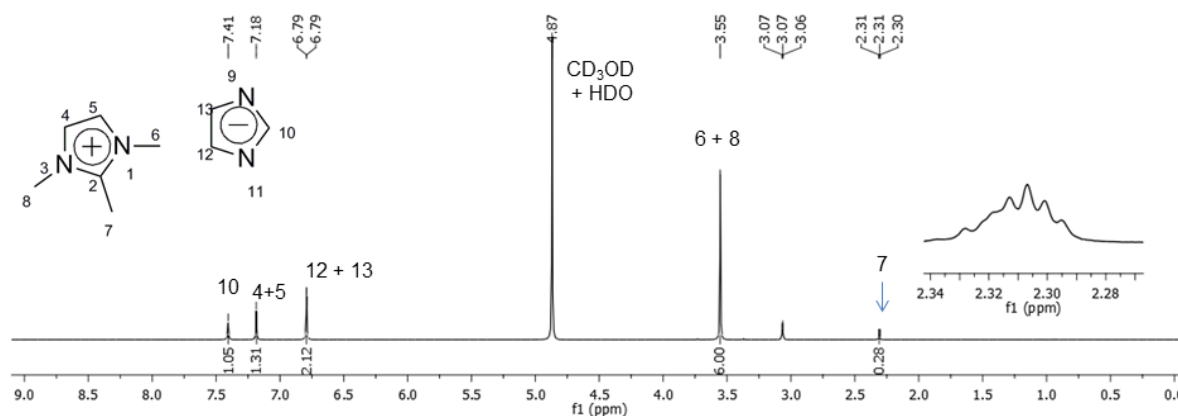
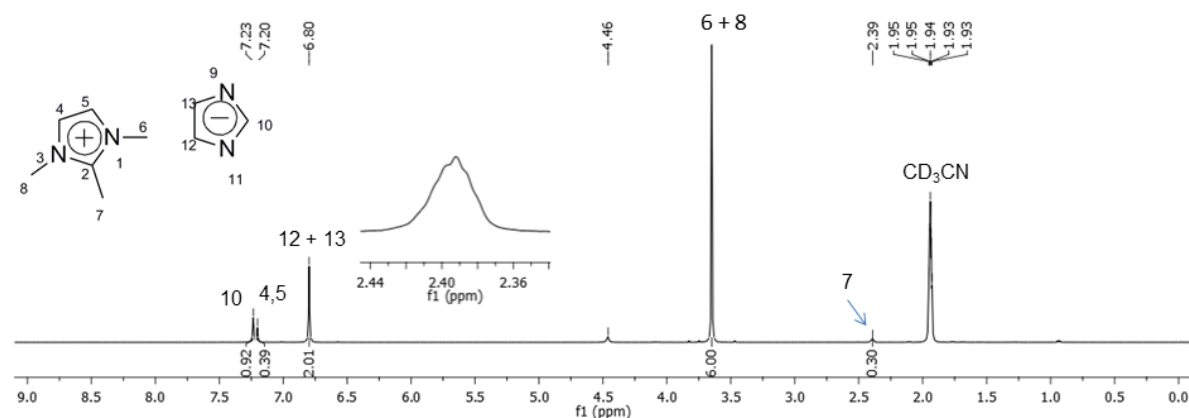
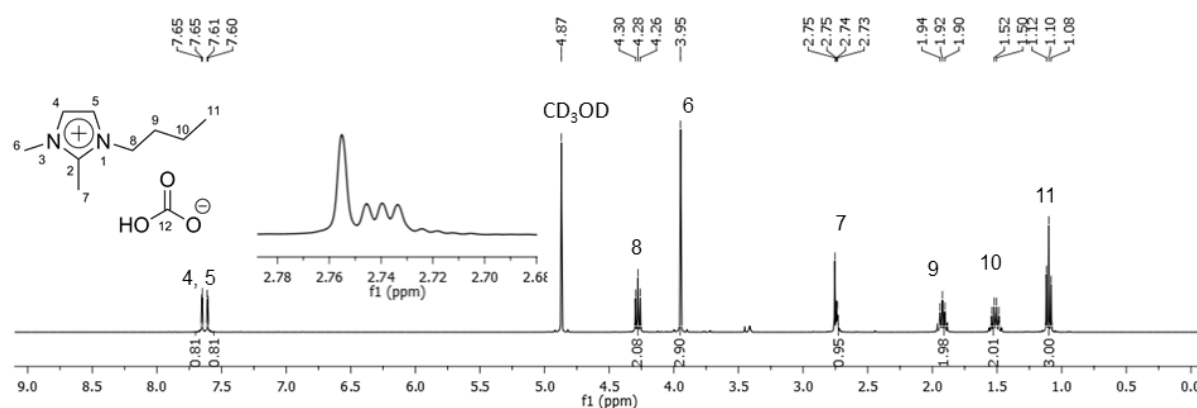
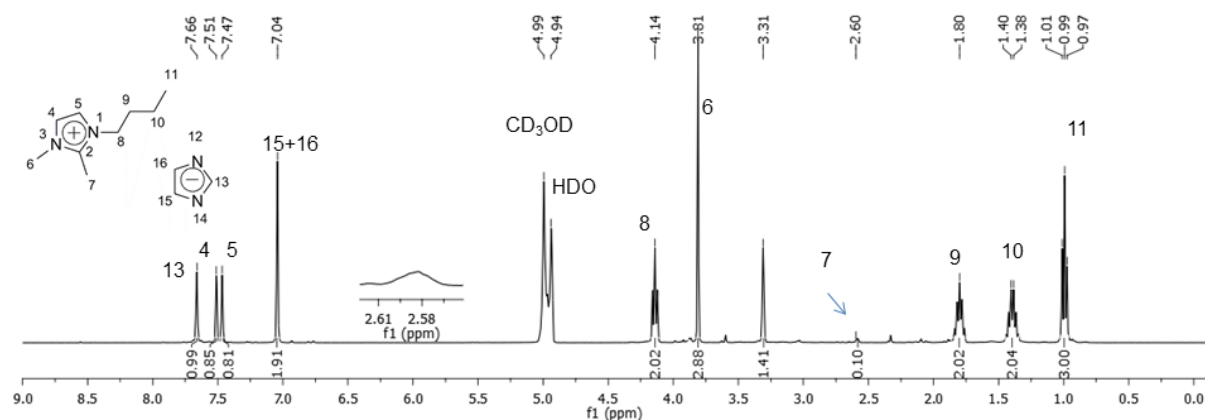


Figura A11. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do MMMI-Im em CD_3OD ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 1 h.

8. ANEXOS



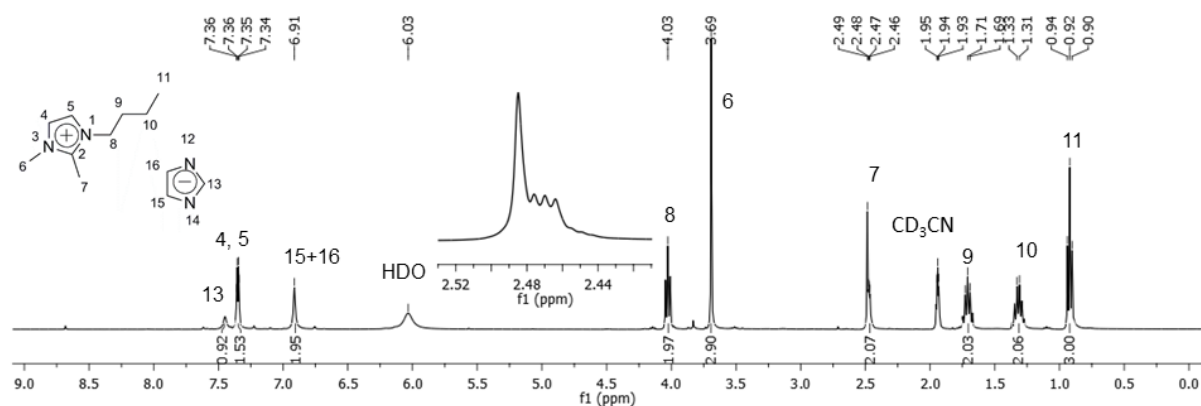


Figura A15. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do BMMI·Im em CD_3CN ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 1 h.

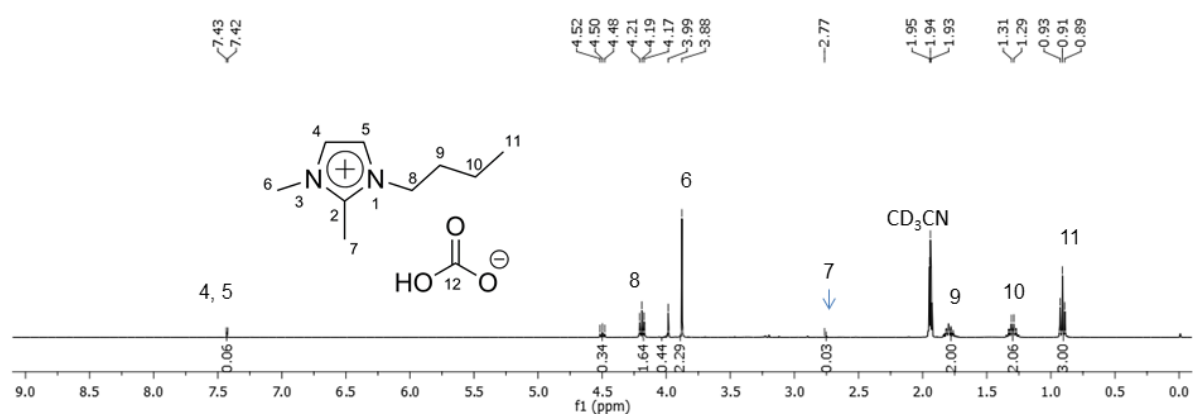


Figura A16. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do BMMI· HCO_3 em CD_3CN ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 1 h.

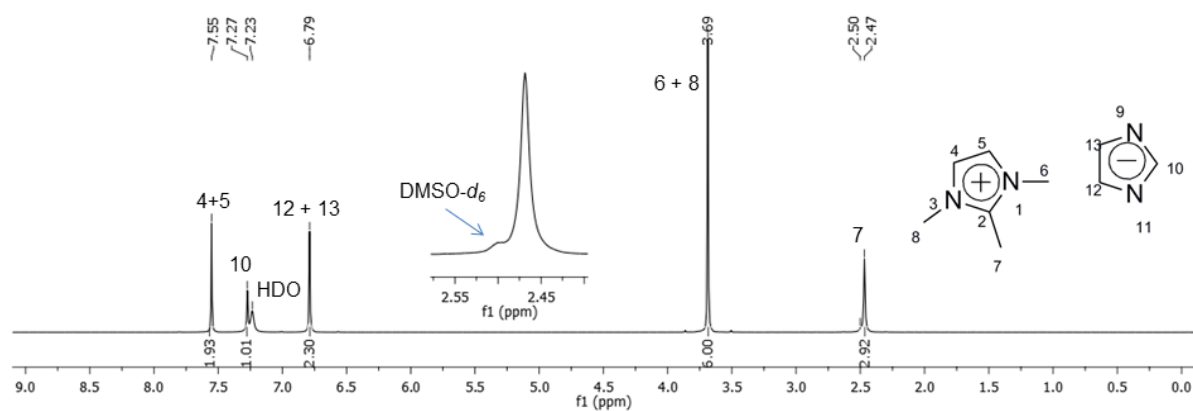


Figura A17. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do MMMI·Im em $\text{DMSO}-d_6$ ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 1 h.

8. ANEXOS

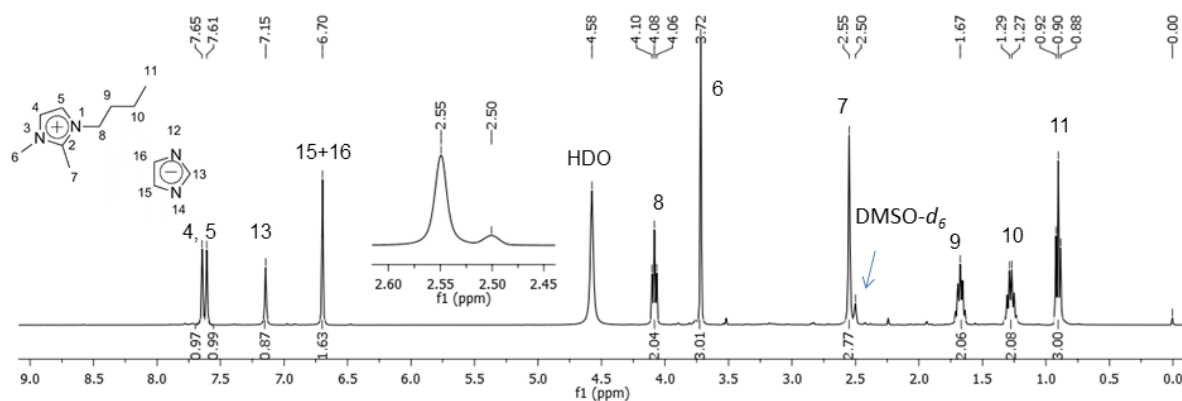


Figura A18. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do BMMI-Im em $\text{DMSO-}d_6$ ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 1 h.

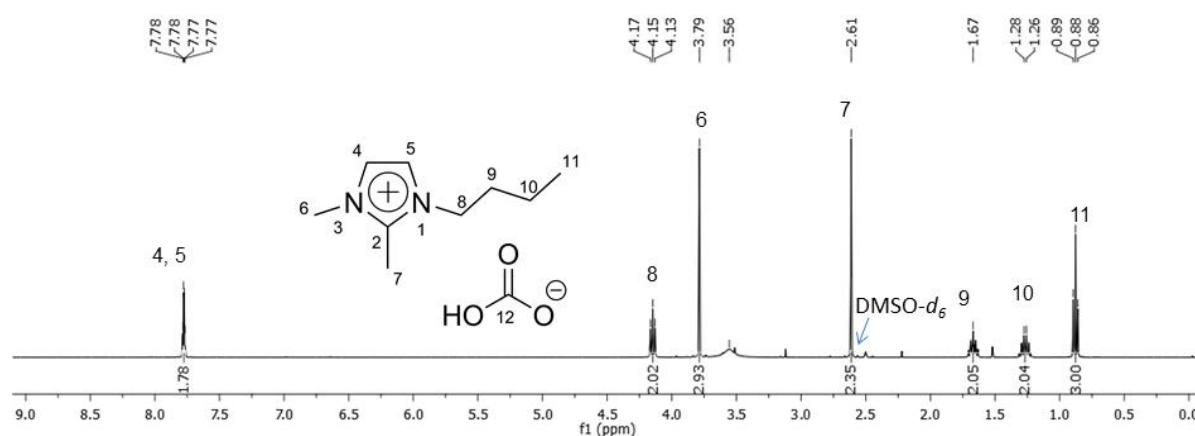


Figura A19. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do BMMI- HCO_3 em $\text{DMSO-}d_6$ ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 1 h.

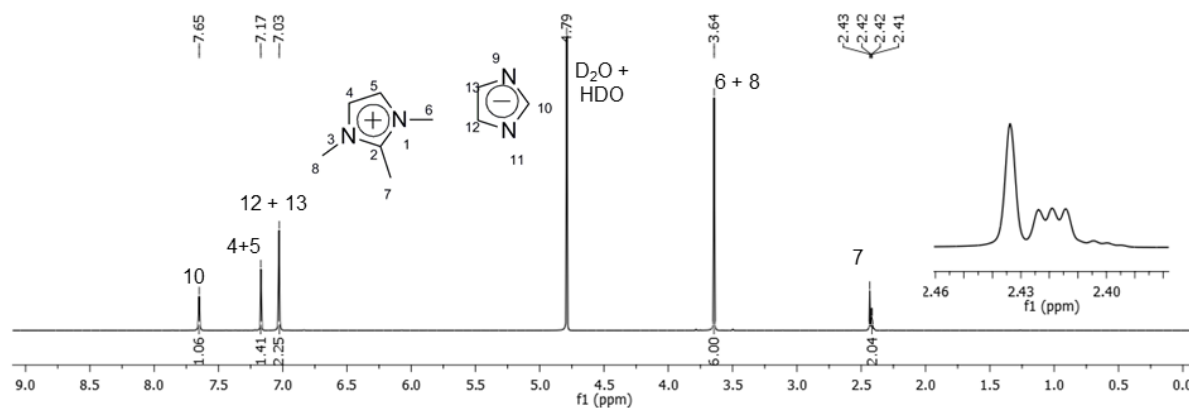


Figura A20. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do MMMI-Im em D_2O ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 1 h.

8. ANEXOS

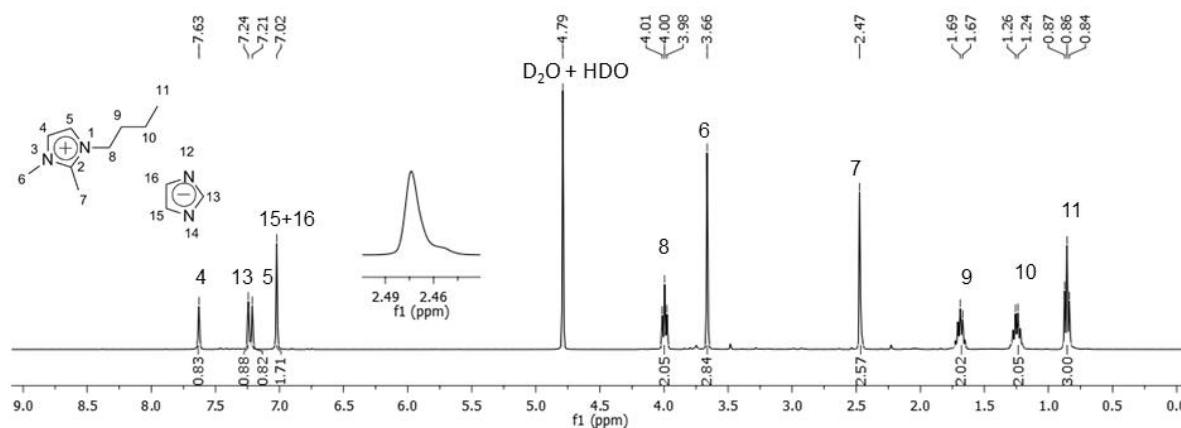


Figura A21. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do BMMI·Im em D_2O ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 1 h.

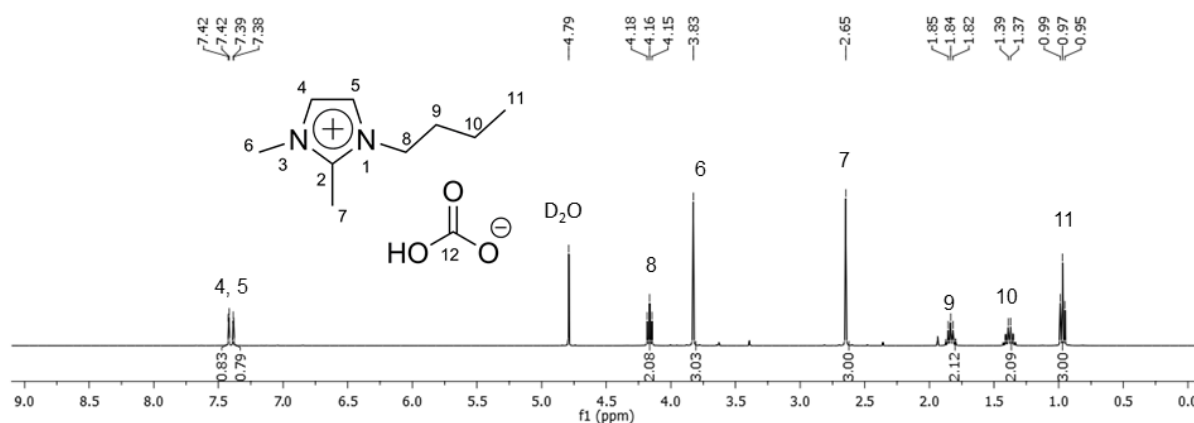


Figura A22. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do BMMI· HCO_3 em D_2O ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) após 1 h.

8. ANEXOS

8.3 Análises de RMN de 2D dos líquidos iônicos

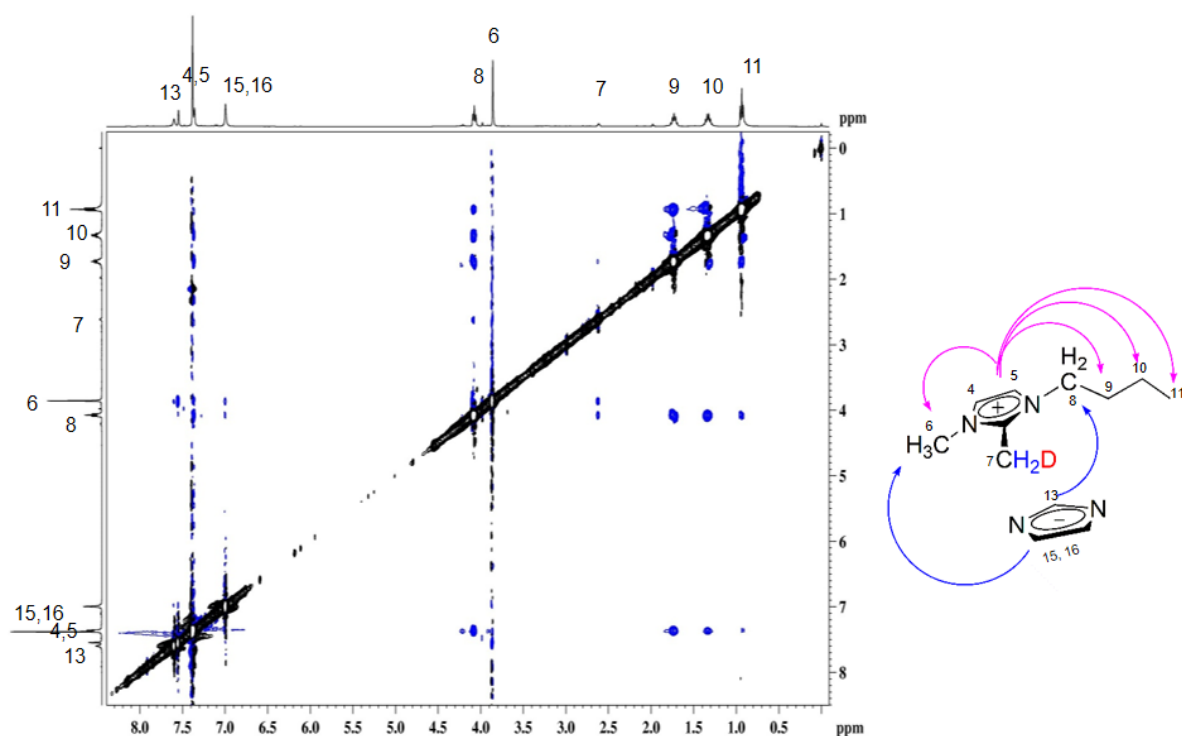


Figura A23. Mapa de contorno do espectro de ^1H , ^1H -NOESY (400 MHz) do BMMI-Im em CDCl_3 ($0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), PIC.

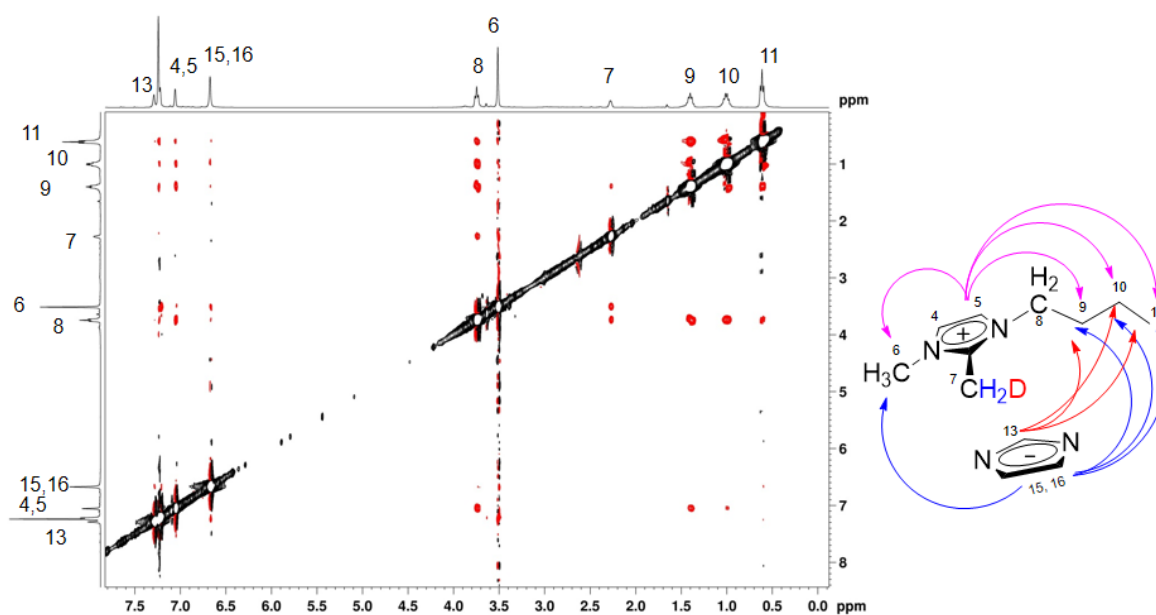


Figura A24. Mapa de contorno do espectro de ^1H , ^1H -NOESY (400 MHz) do BMMI-Im em CDCl_3 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), PIC.

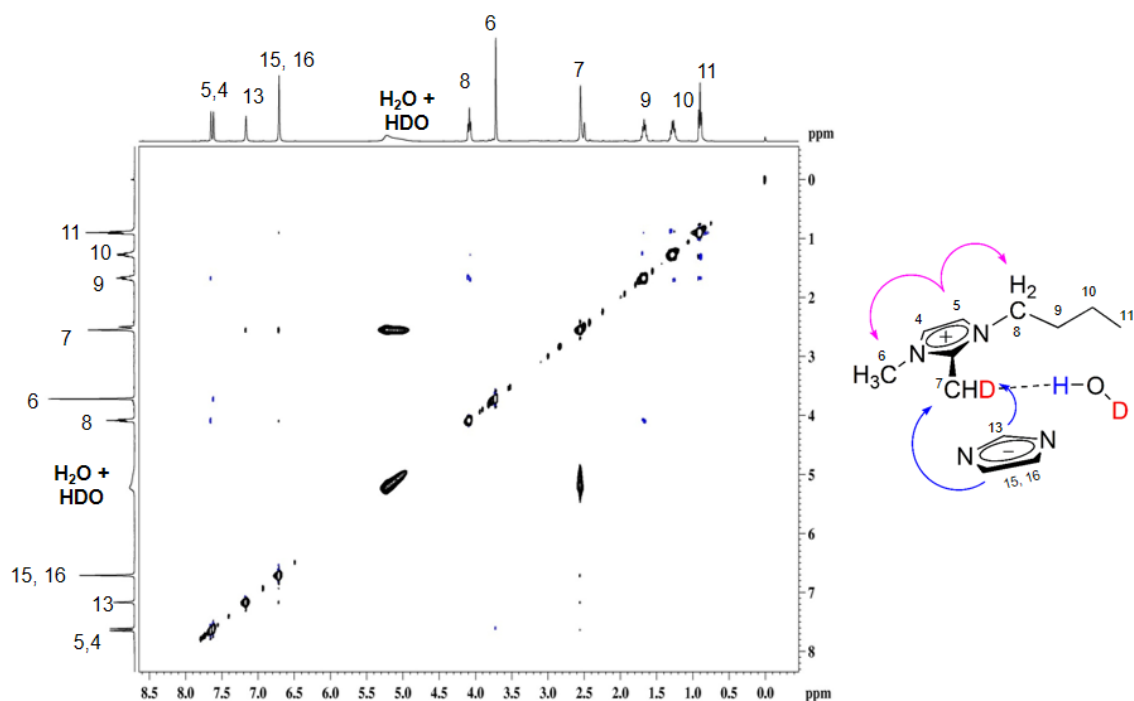


Figura A25. Mapa de contorno do espectro de $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY (400 MHz) do BMMI-Im em $\text{DMSO}-d_6$ ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), PIC.

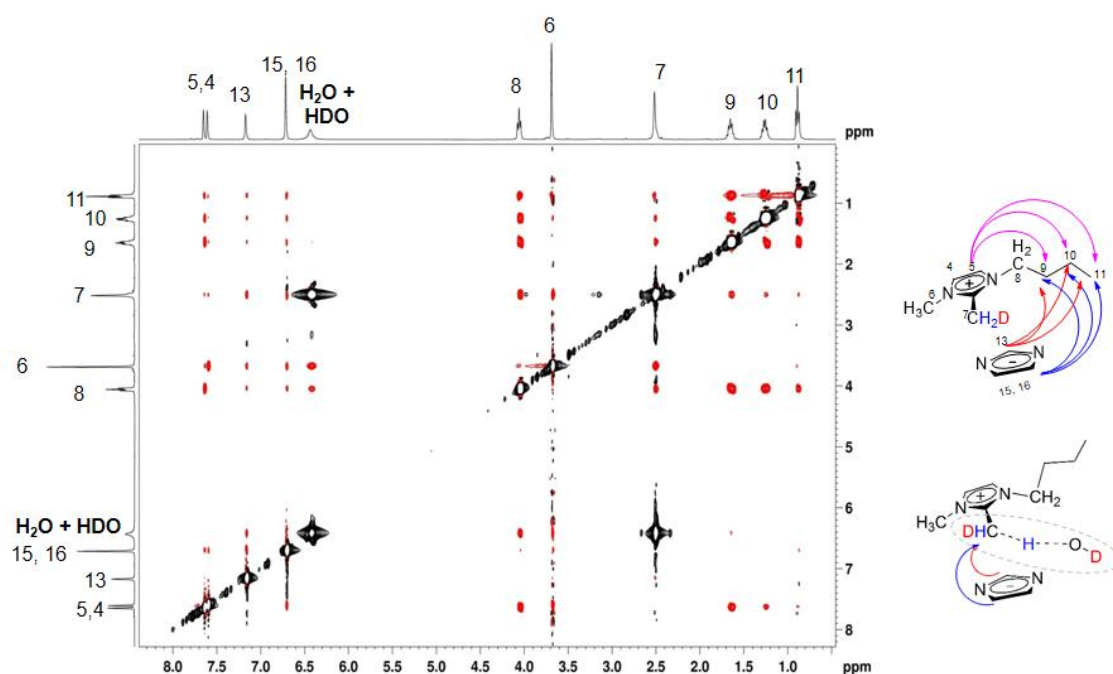


Figura A26. Mapa de contorno do espectro de $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY (400 MHz) do BMMI-Im em $\text{DMSO}-d_6$ ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), PIC.

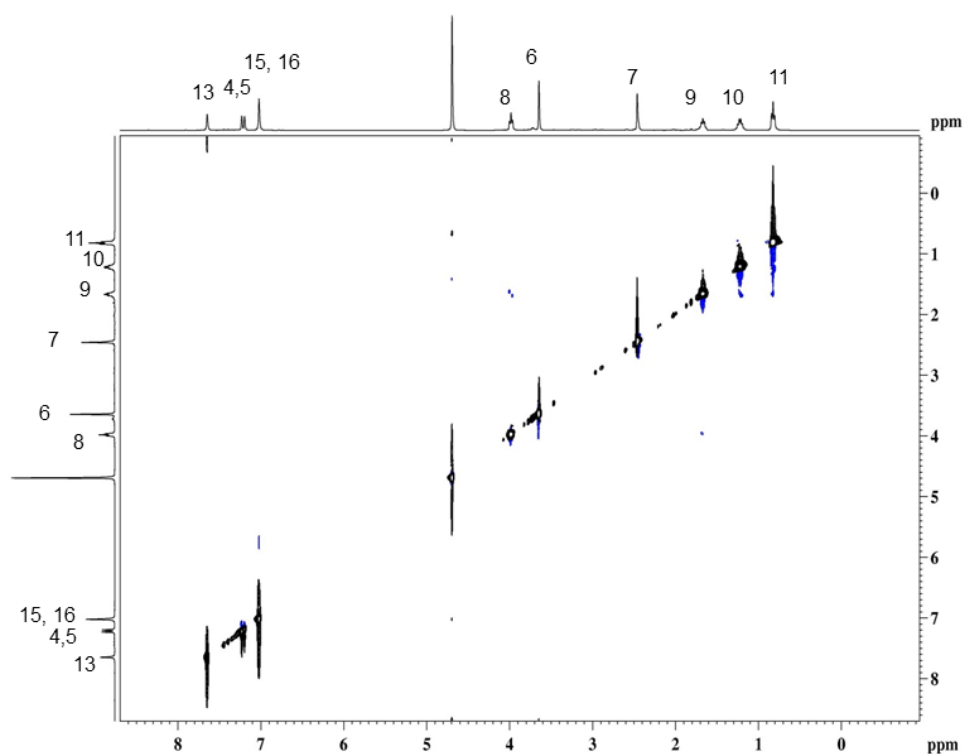


Figura A27. Mapa de contorno do espectro de $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY (400 MHz) do BMMI-Im em D_2O ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), PISS.

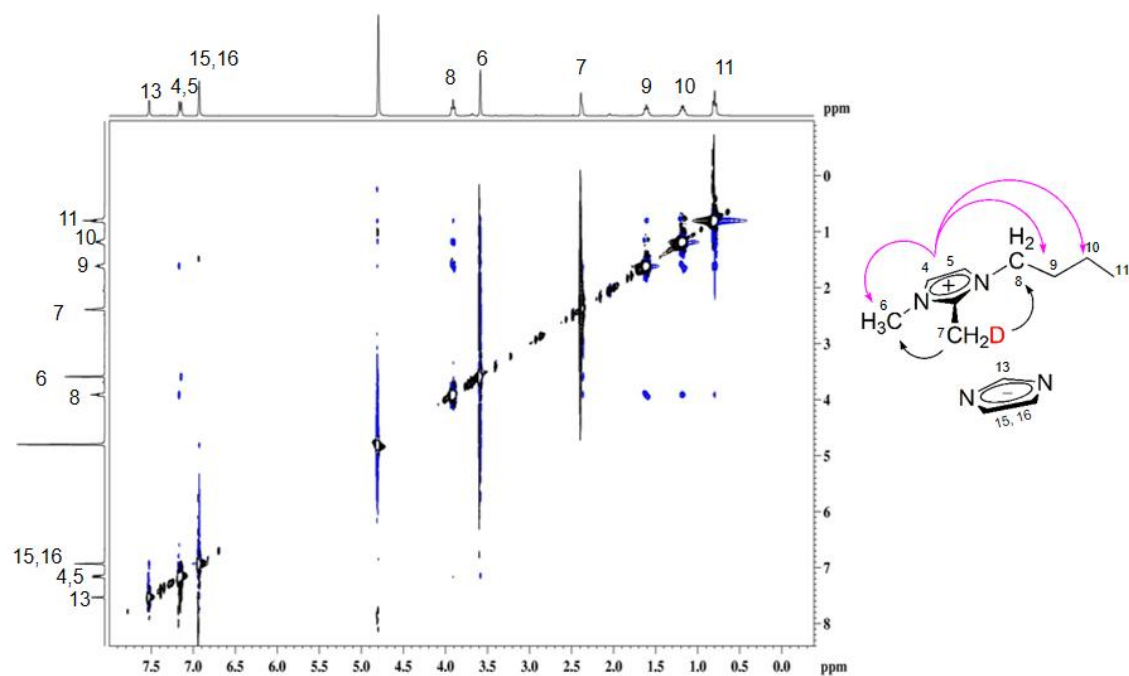


Figura A28. Mapa de contorno do espectro de $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY (400 MHz) do BMMI-Im D_2O ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), PIC.

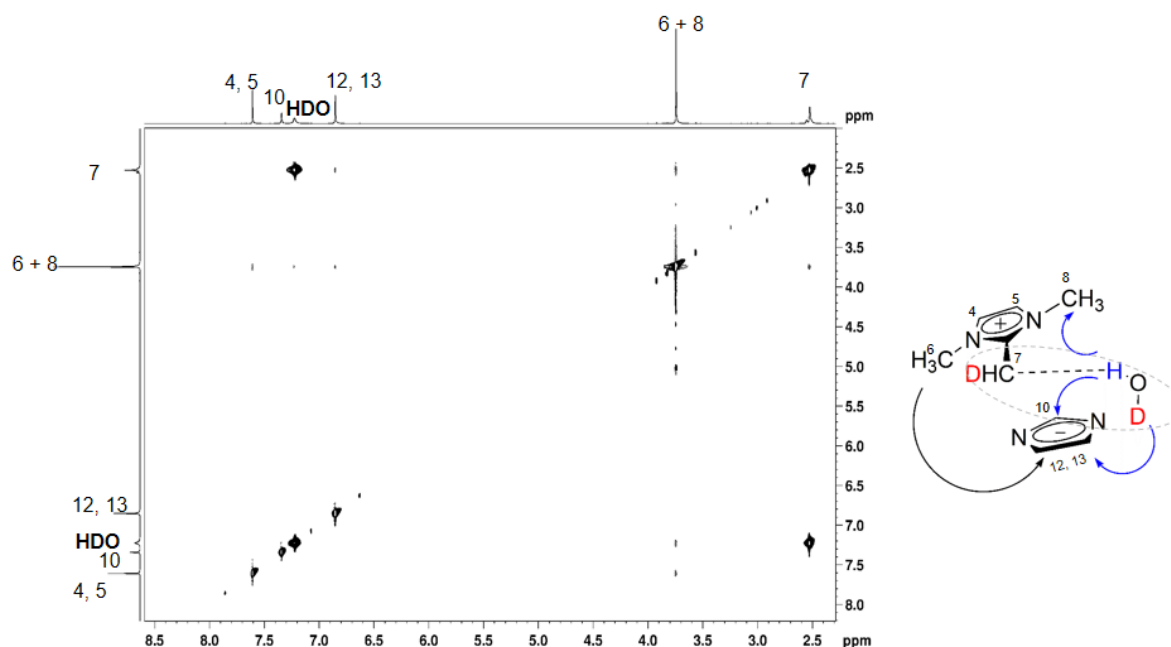


Figura A29. Mapa de contorno do espectro de $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY (400 MHz) do MMMI-Im em $\text{DMSO}-d_6$ ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), PIC.

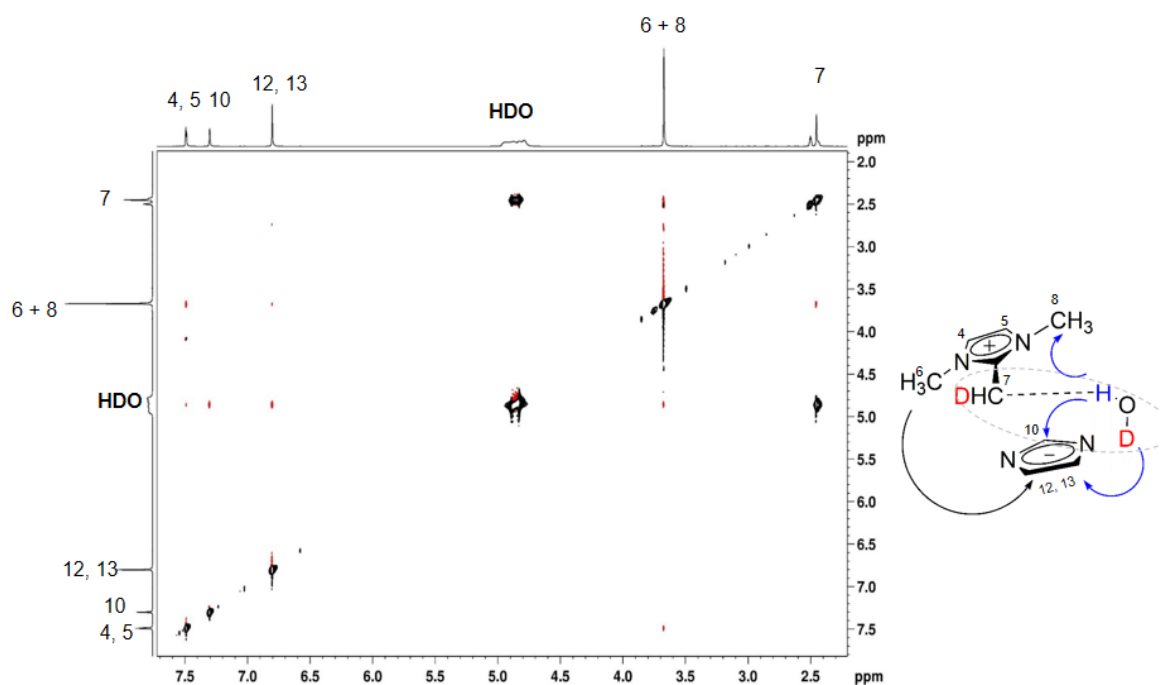


Figura A30. Mapa de contorno do espectro de $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY (400 MHz) do MMMI-Im em $\text{DMSO}-d_6$ ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) + $25 \mu\text{L H}_2\text{O}$, PIC.

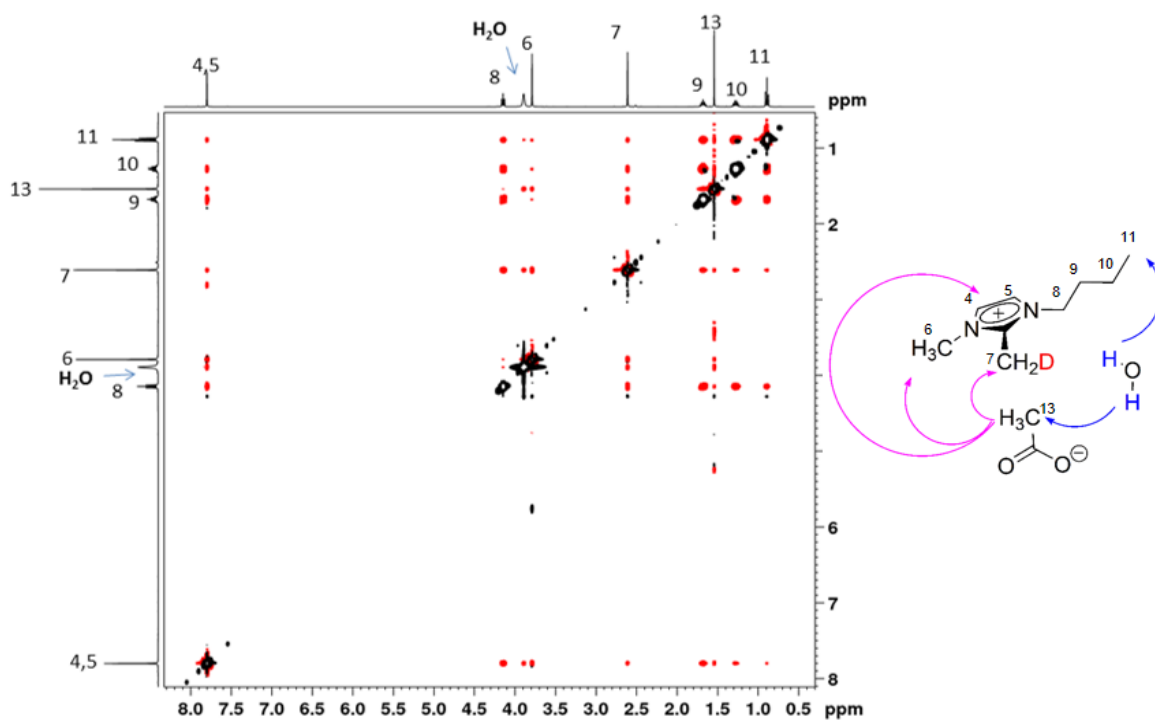


Figura A31. Mapa de contorno do espectro de $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY (400 MHz) do BMMI-OAc em $\text{DMSO}-d_6$ ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), PIC.

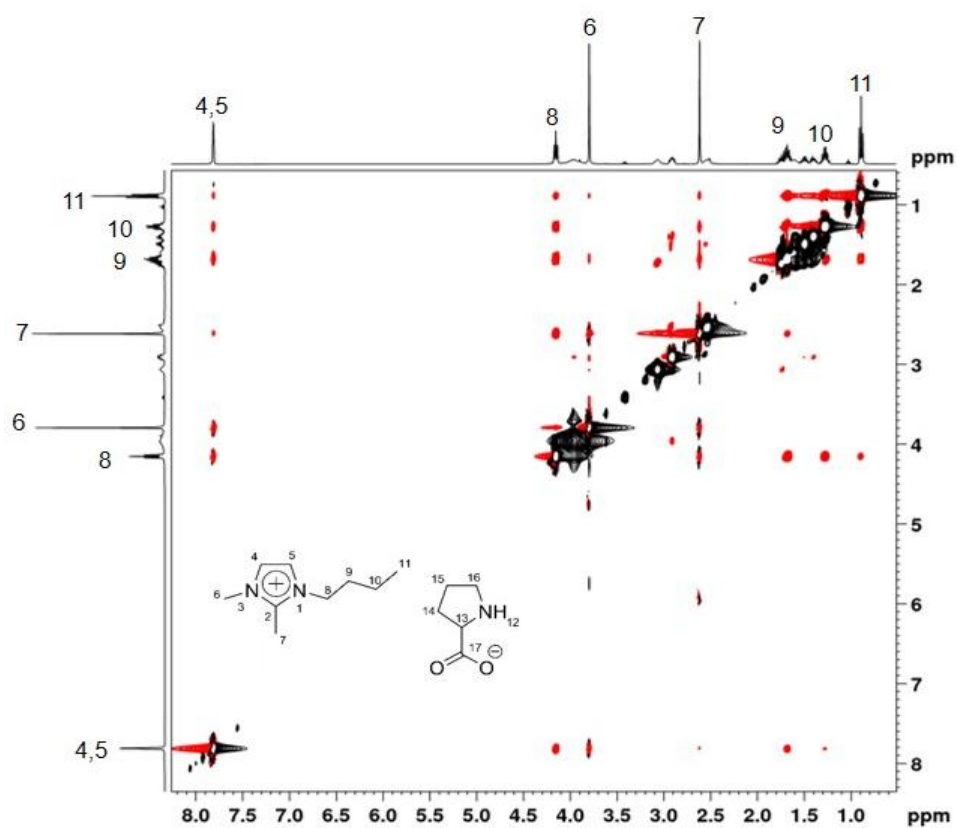


Figura A32. Mapa de contorno do espectro de $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY (400 MHz) do BMMI-Pro em $\text{DMSO}-d_6$ ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

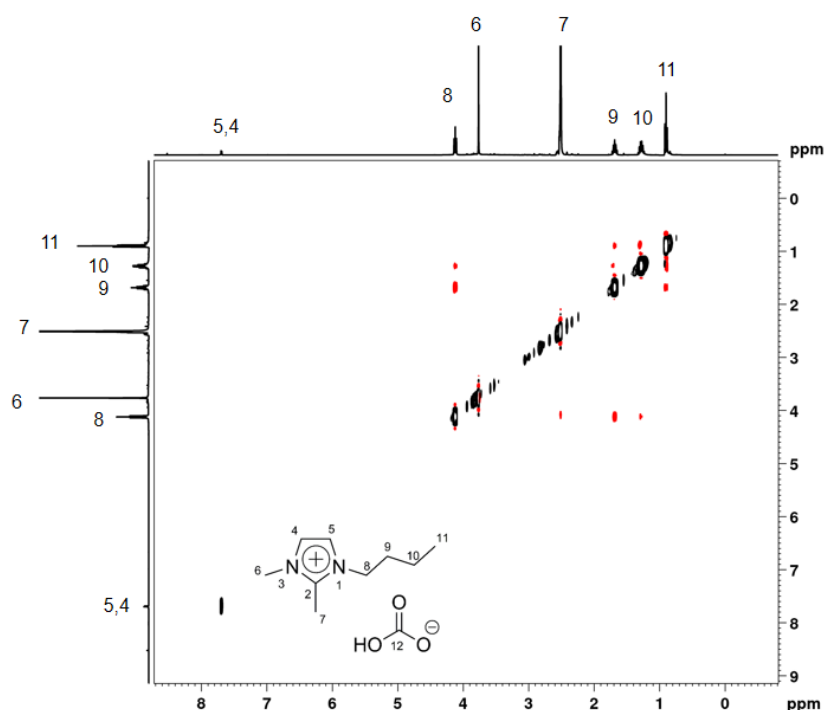


Figura A33. Mapa de contorno do espectro de $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY (400 MHz) do $\text{BMMI} \cdot \text{HCO}_3$ em $\text{DMSO}-d_6$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

8.4 Análises de RMN de complexo guest@host

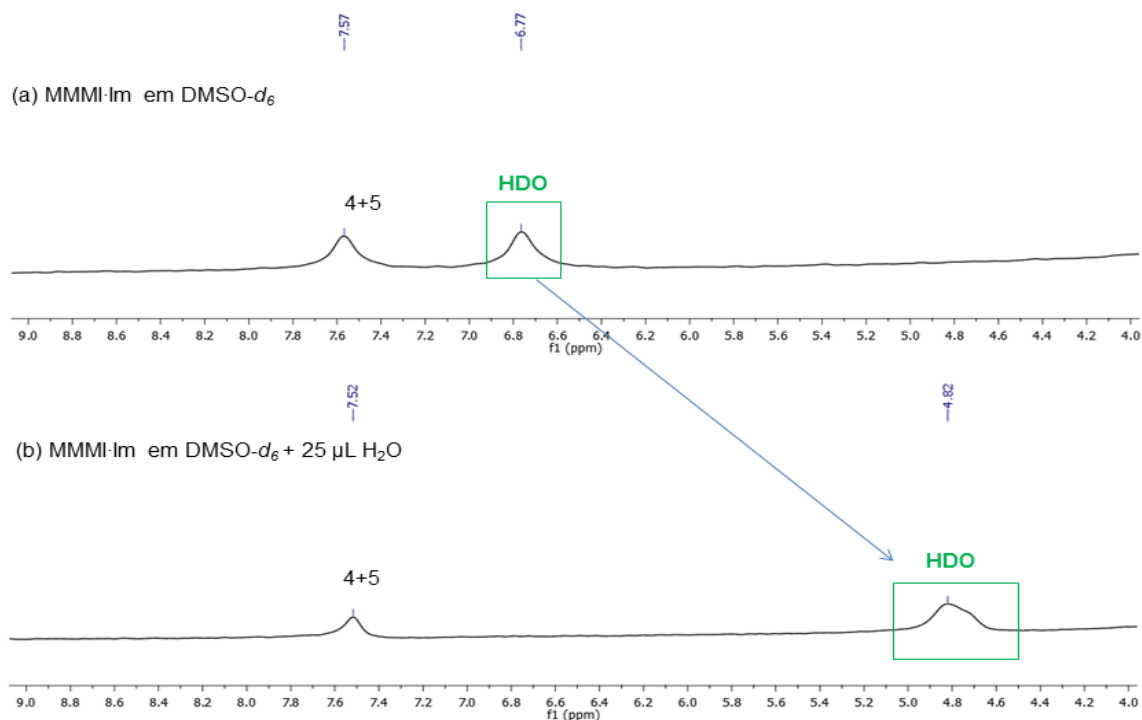


Figura A34. Espectros de RMN de ^2H (61,4 MHz) do $\text{BMMI} \cdot \text{Im}$ em $\text{DMSO}-d_6$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) após 72h: sem a adição de H_2O (a), com adição de $25 \mu\text{L}$ de H_2O (b)

8.5 Cálculos teóricos de DFT

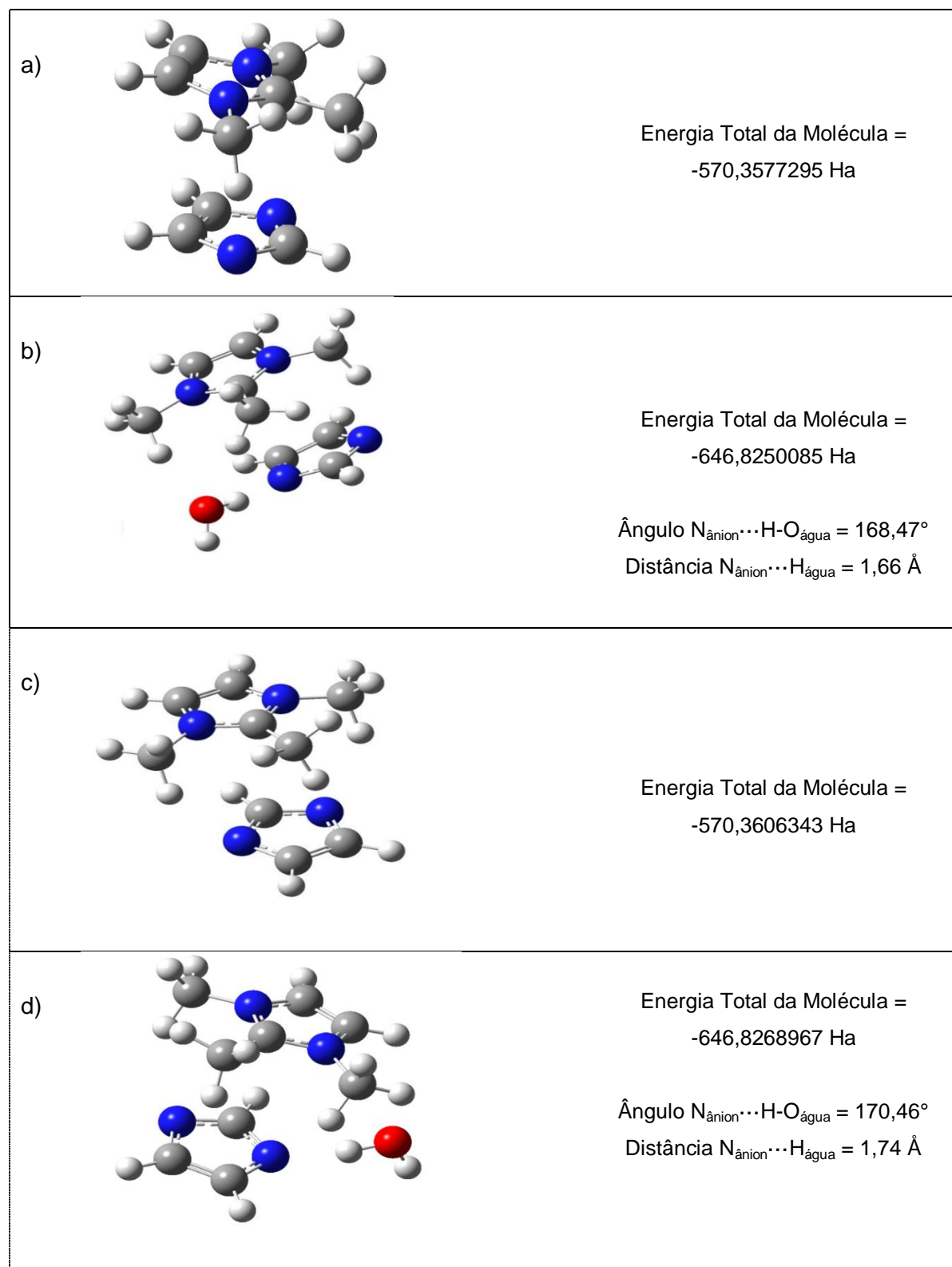


Figura A35. Estruturas otimizadas por DFT (ω B97X-D/spaug-cc-pvtz).do LI MMMI·Im e seus complexos hidratados. a) MMMI·Im paralelo; b) [MMMI·Im]·[H₂O] paralelo; c) MMMI·Im antiparalelo; d) [MMMI·Im]·[H₂O] antiparalelo.

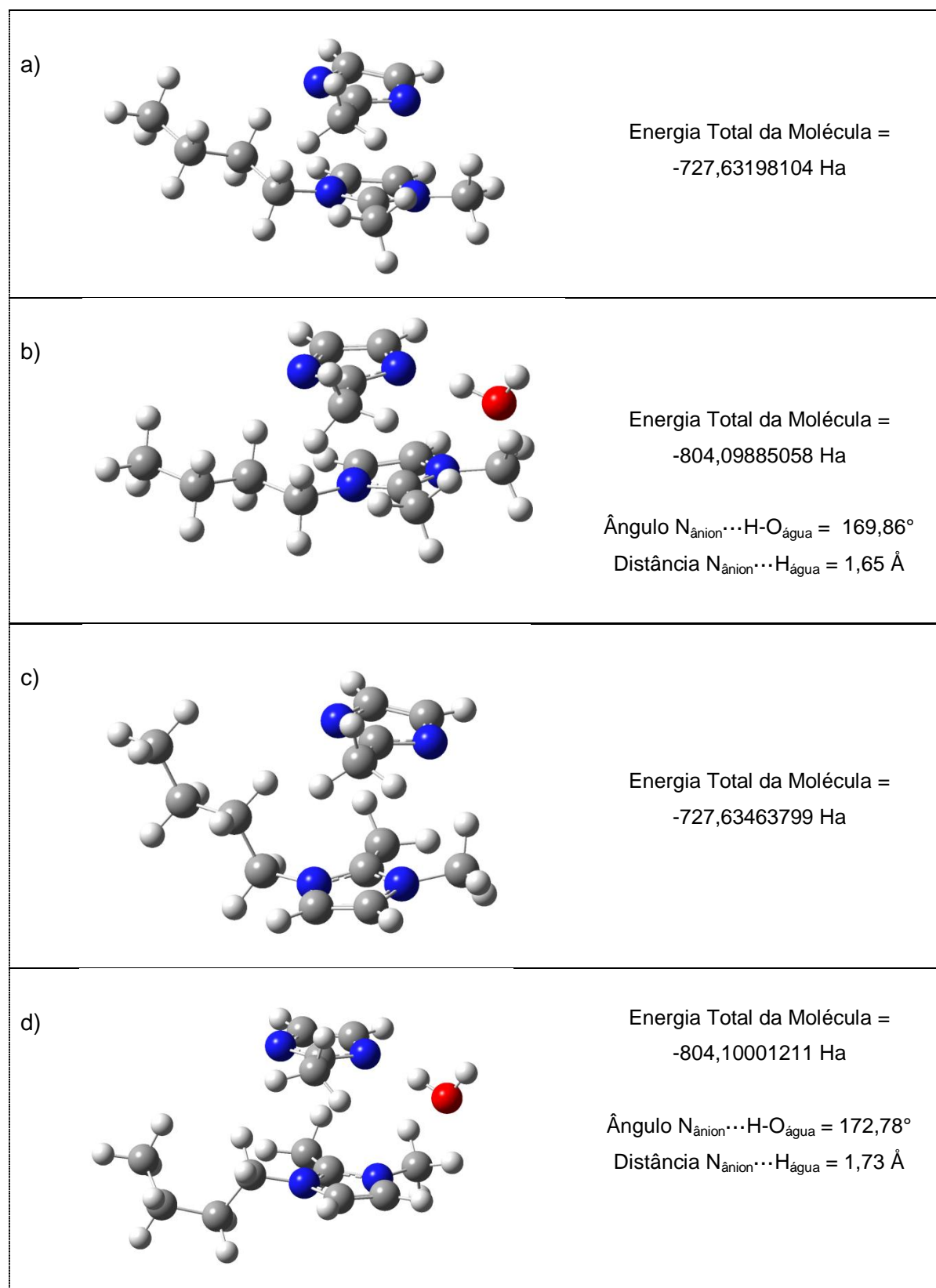


Figura A36. Estruturas otimizadas por DFT (ω B97X-D/spaug-cc-pvtz).do LI BMMI-Melm e seus complexos hidratados. a) BMMI-Melm paralelo; b) [BMMI-Melm]·[H₂O] paralelo; c) BMMI-Melm antiparalelo; d) [BMMI-Melm]·[H₂O] antiparalelo.

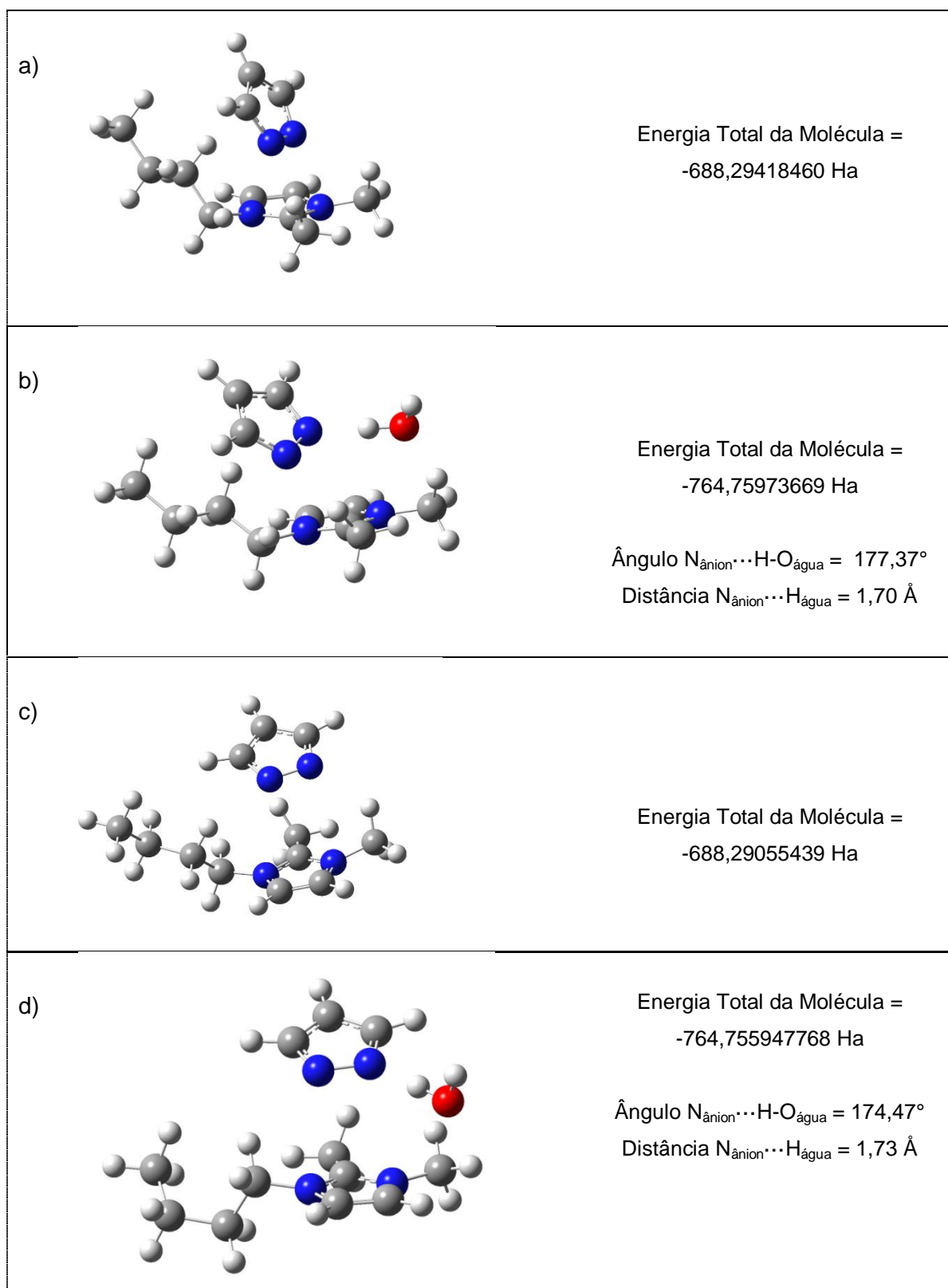


Figura A37. Estruturas otimizadas por DFT do LI BMMI·Pir e seus complexos hidratados. a) BMMI·Pir paralelo; b) [BMMI·Pir]·[H₂O] paralelo; c) BMMI·Pir antiparalelo; d) [BMMI·Pir]·[H₂O] antiparalelo.

8. ANEXOS

Tabela A1. Otimização de energia por DFT das moléculas separadamente (ω B97X-D/spaug-cc-pvtz)..

Entrada	Molécula	Energia otimizada (Ha) ^a
1	H ₂ O	-76,4396415
2	Cátion BMMI	-462,5174421
3	Ânion Im	-225,6471675
4	Ânion Melm	-264,96797297
5	Ânion Melm	-225,62100392

^a Hartree (1 Ha = 627,503 kcal·mol⁻¹)

8.6 Análises de RMN das reações de deuteração de substratos

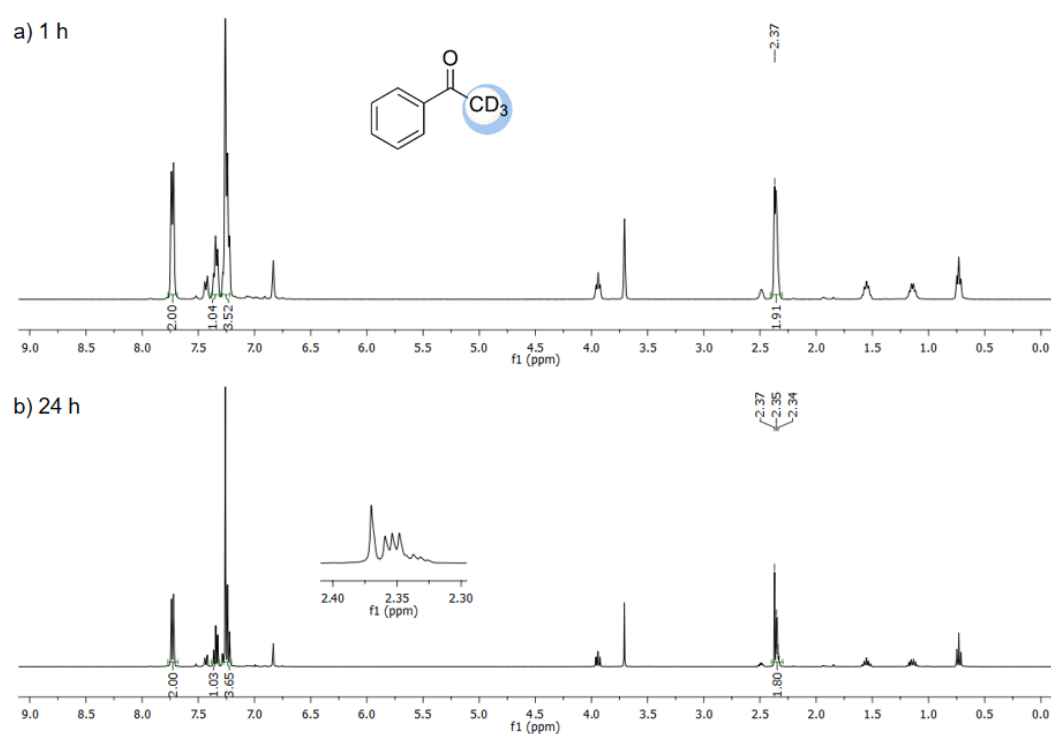


Figura A38. Espectros de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) da acetofenona deuturada com BMMI·Im, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 8, entrada 5).

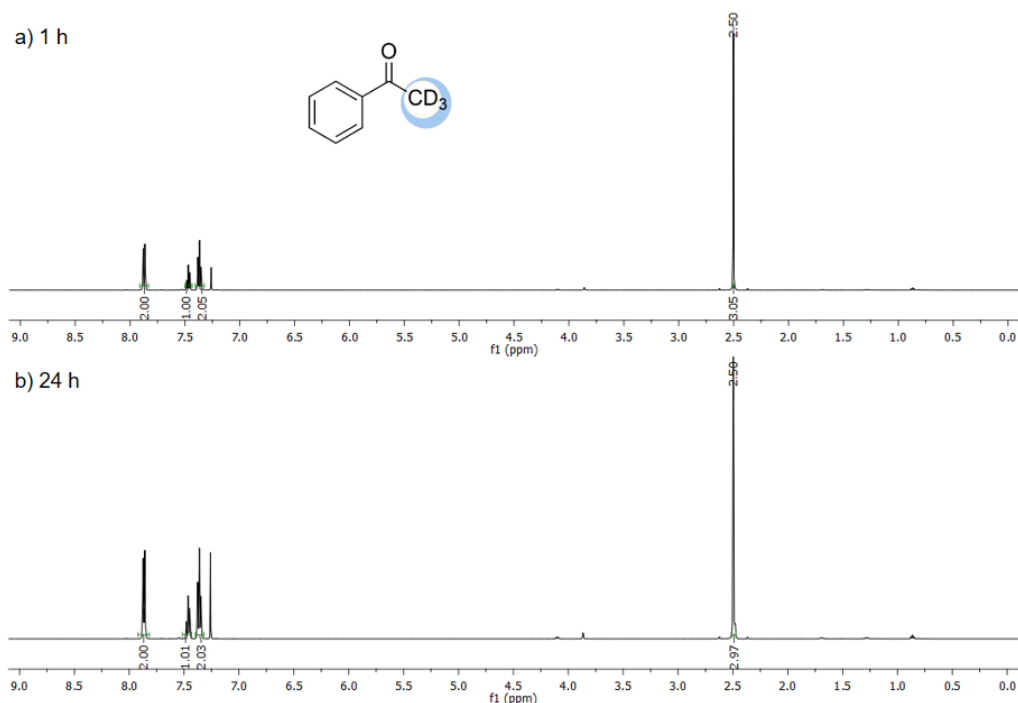


Figura A39. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da acetofenona deuturada com $\text{BMMI}\cdot\text{HCO}_3$, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 8, entrada 6).

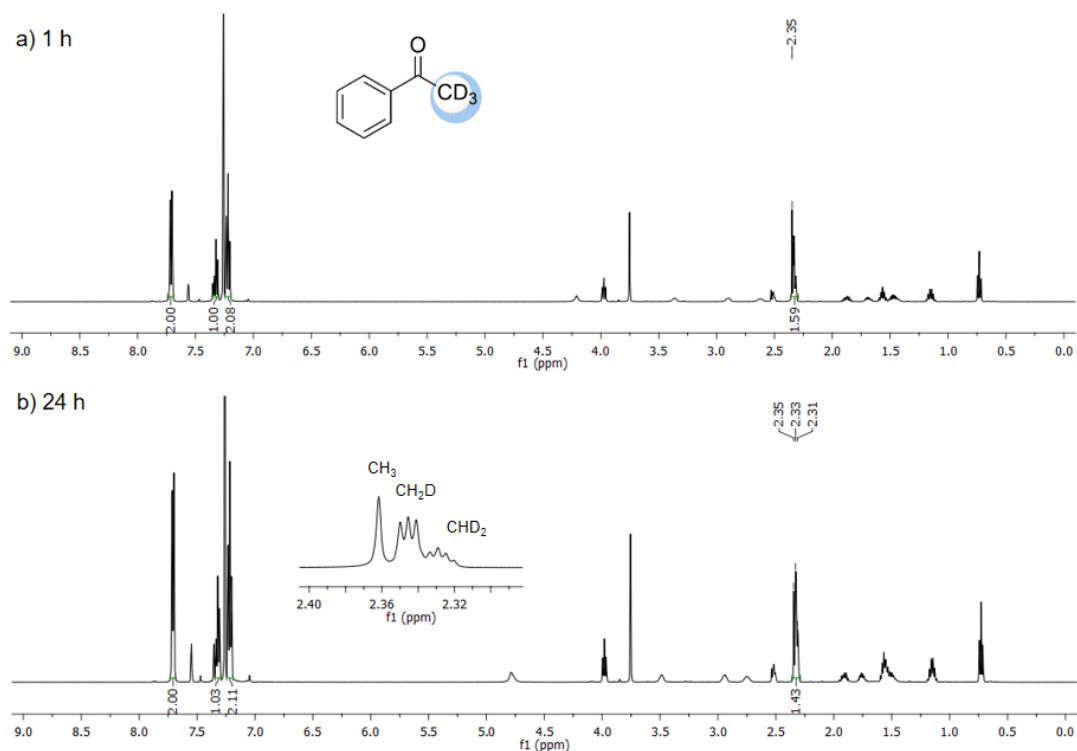


Figura A40. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da acetofenona deuturada com $\text{BMMI}\cdot\text{Pro}$, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 8, entrada 7).

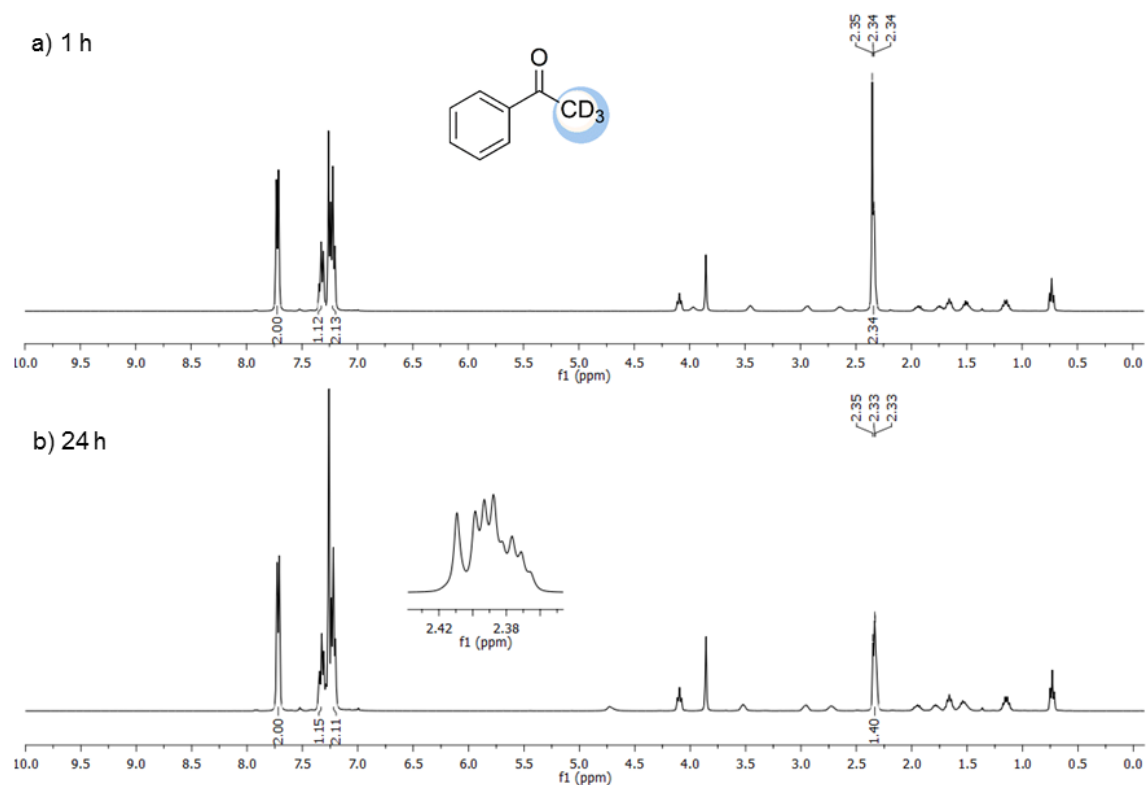


Figura A41. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da acetofenona deuterada com BMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 8, entrada 8).

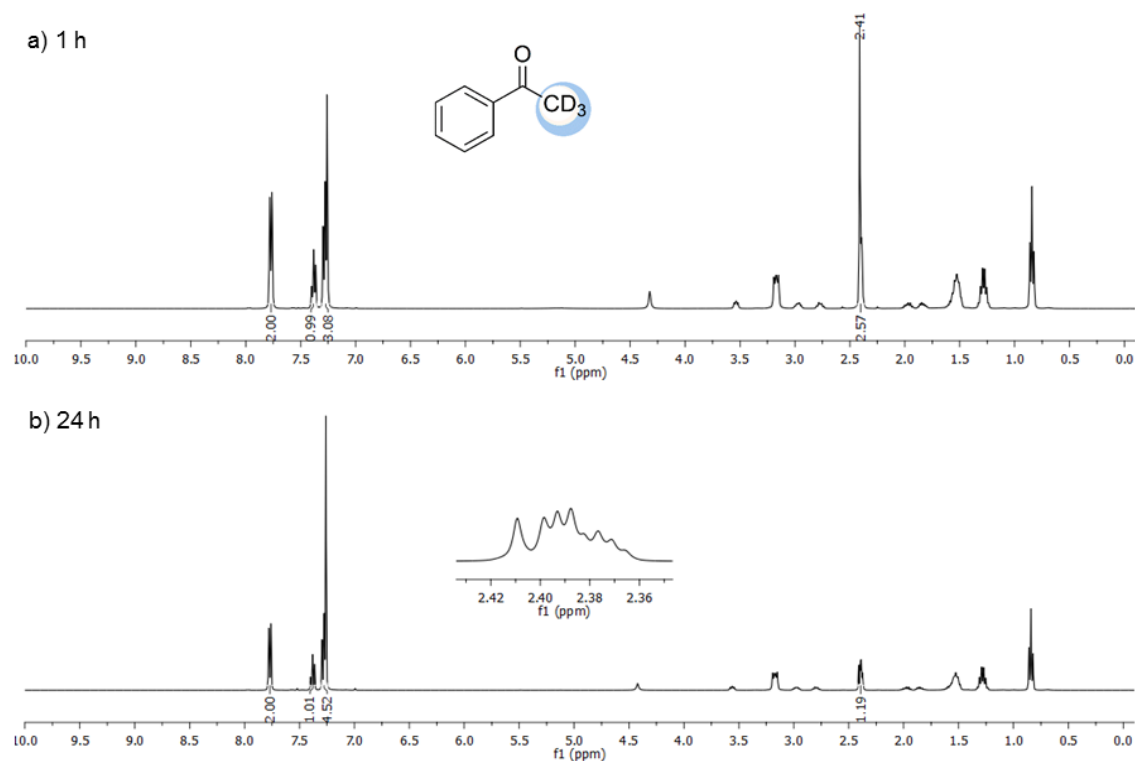
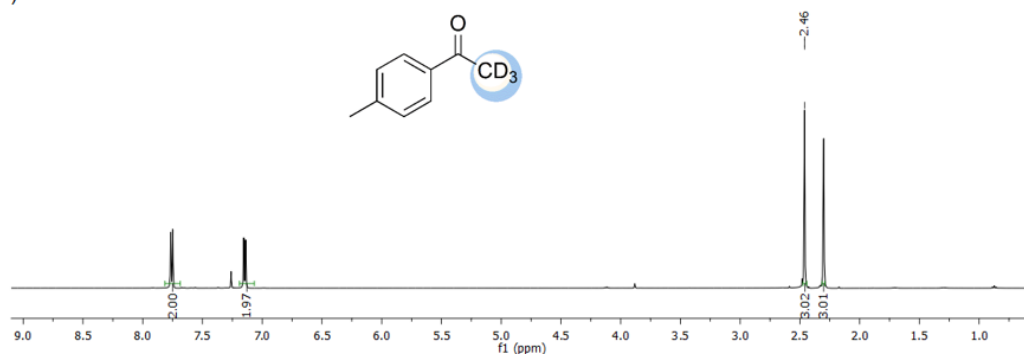


Figura A42. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (125 MHz, CDCl_3) da acetofenona deuterada com $\text{N}(\text{Bu})_4\text{-Pro}$, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 8, entrada 9).

a) 1 h



b) 24 h

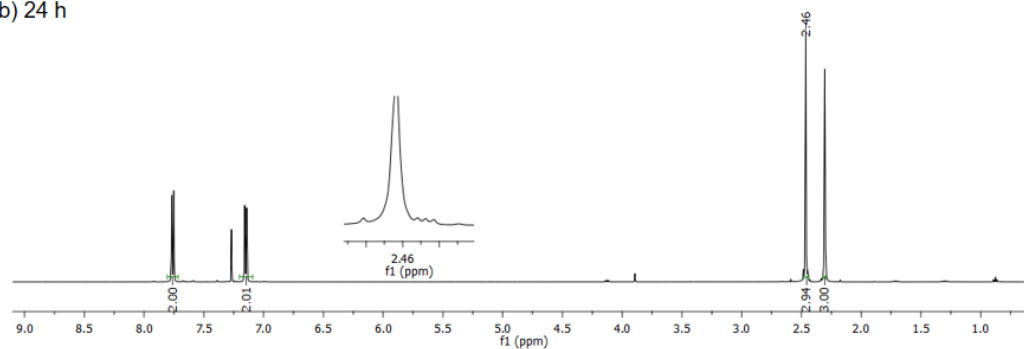
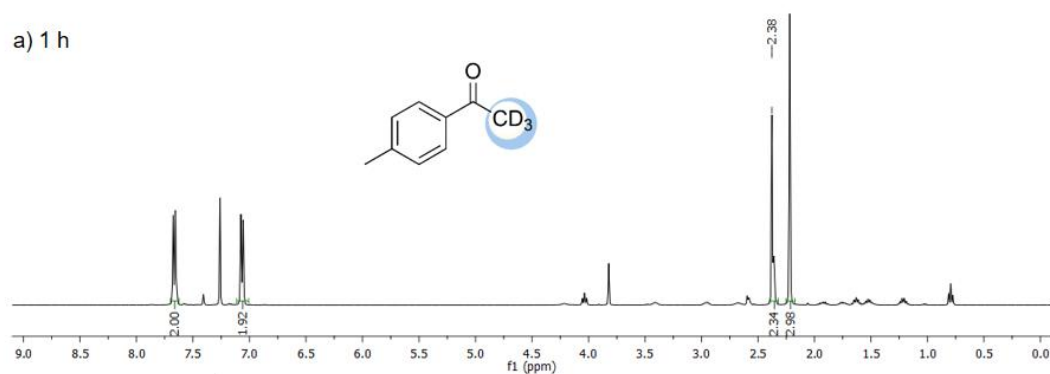


Figura A43. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 4-metilacetofenona deuturada com BMMI- HCO_3 , 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 2a).

a) 1 h



b) 24 h

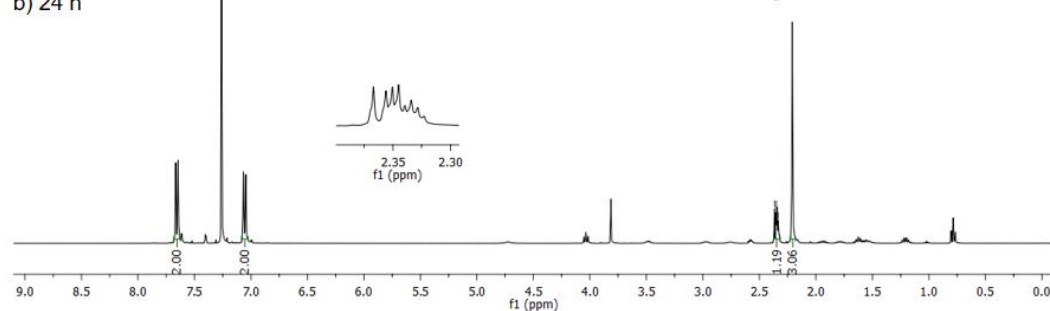


Figura A44. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da 4-metilacetofenona deuturada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 2b).

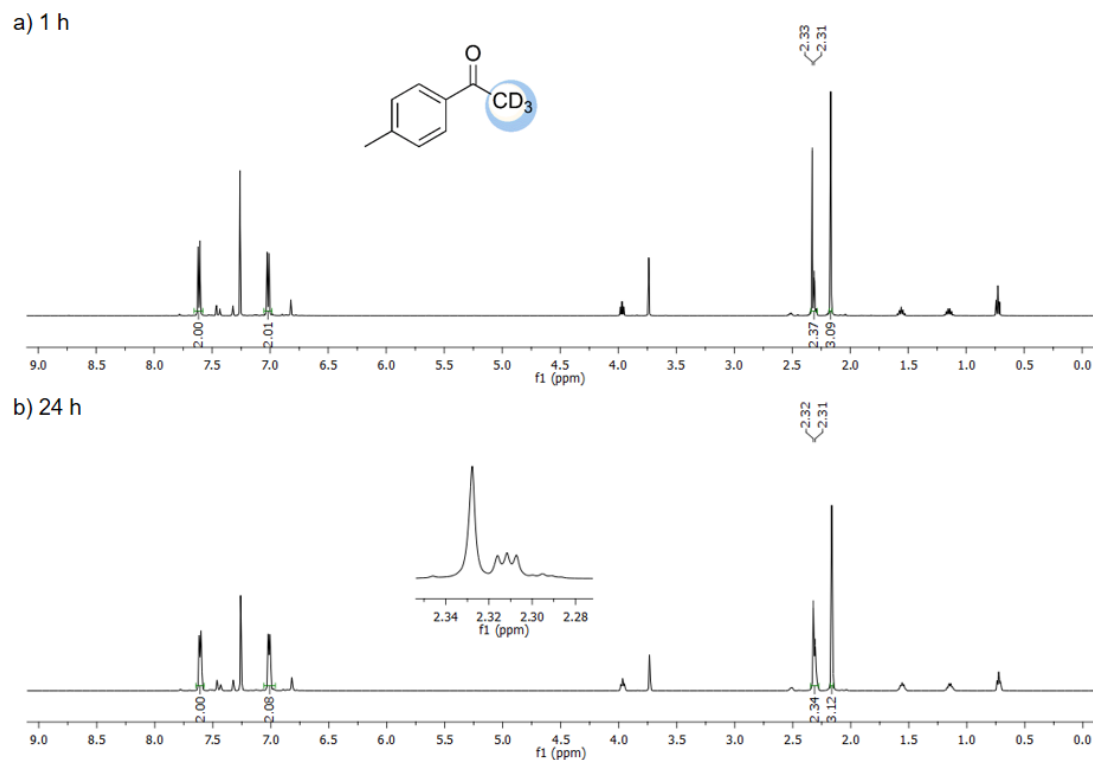


Figura A45. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 4-metilacetofenona deuterada com BMMI-Im, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 2c).

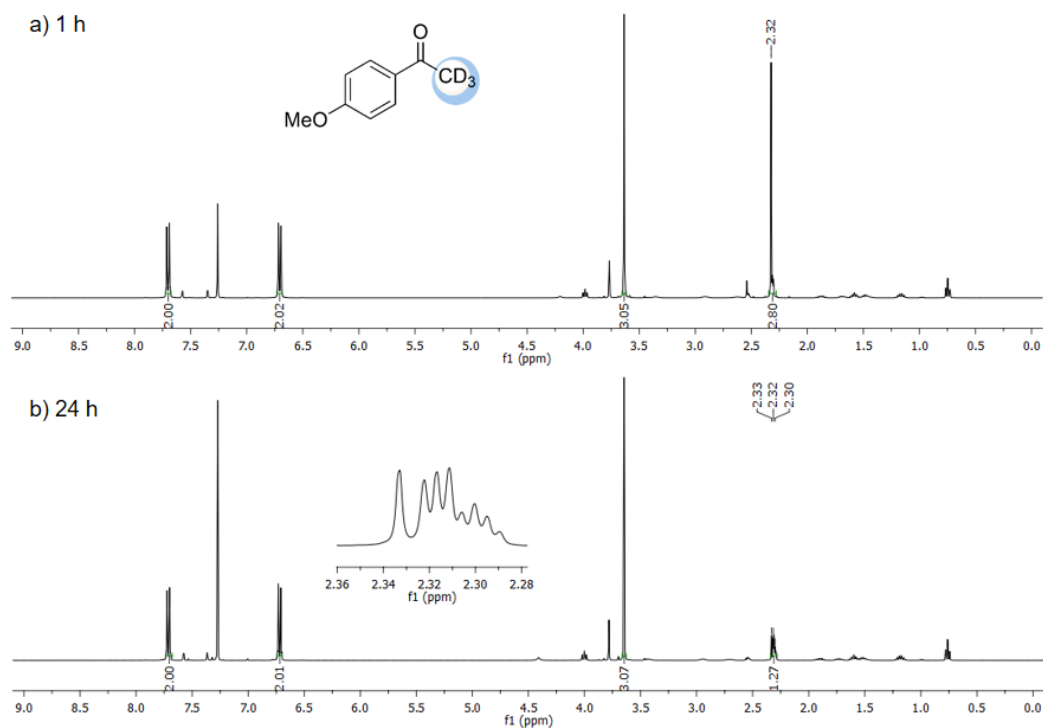


Figura A46. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da 4-metoxiacetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 3).

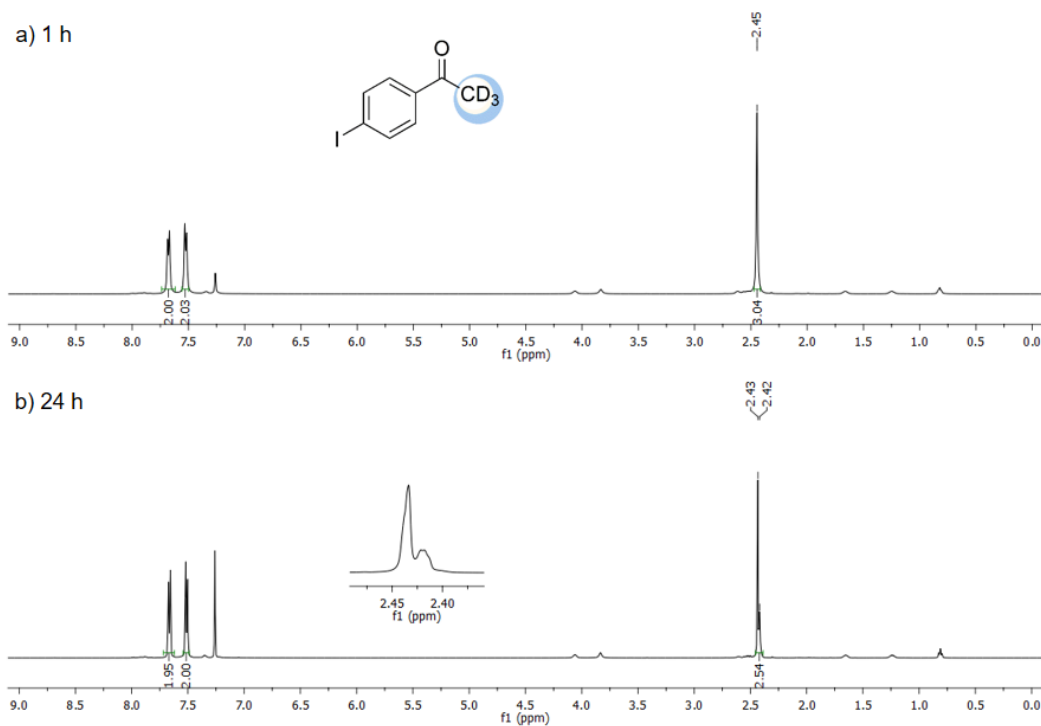


Figura A47. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 4-iodoacetofenona deuterada com BMMI- HCO_3 , 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 4a).

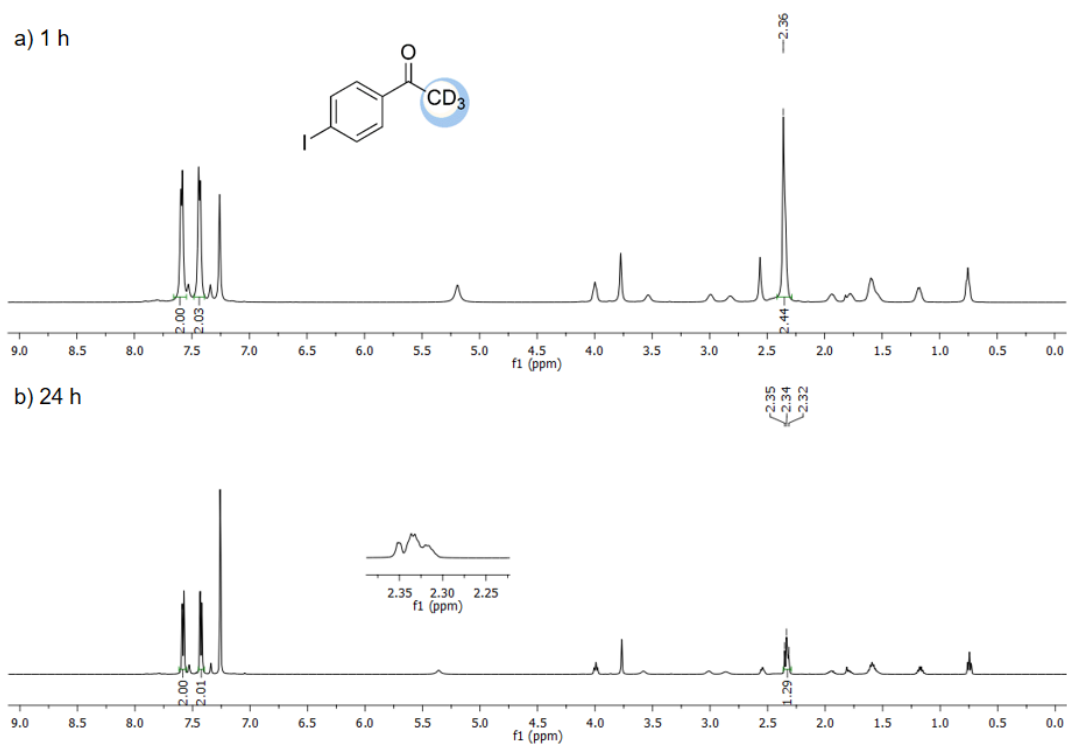


Figura A48. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 4-iodoacetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 4b).

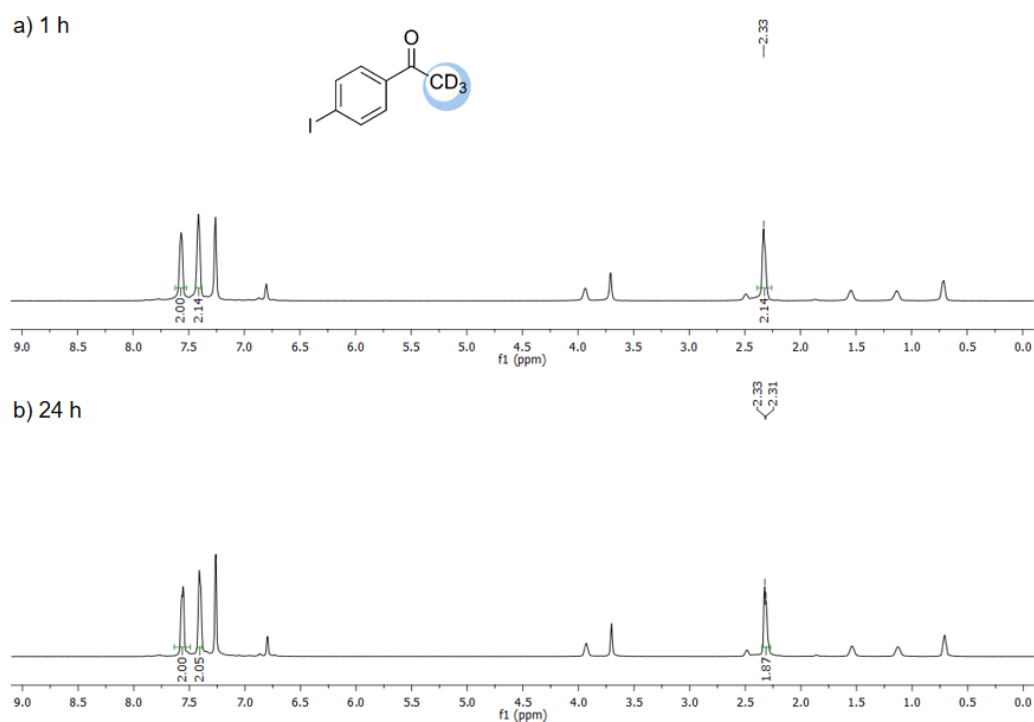


Figura A49. Espectros de RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) da 4-iodoacetofenona deuturada com BMMI-Im 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 4c).

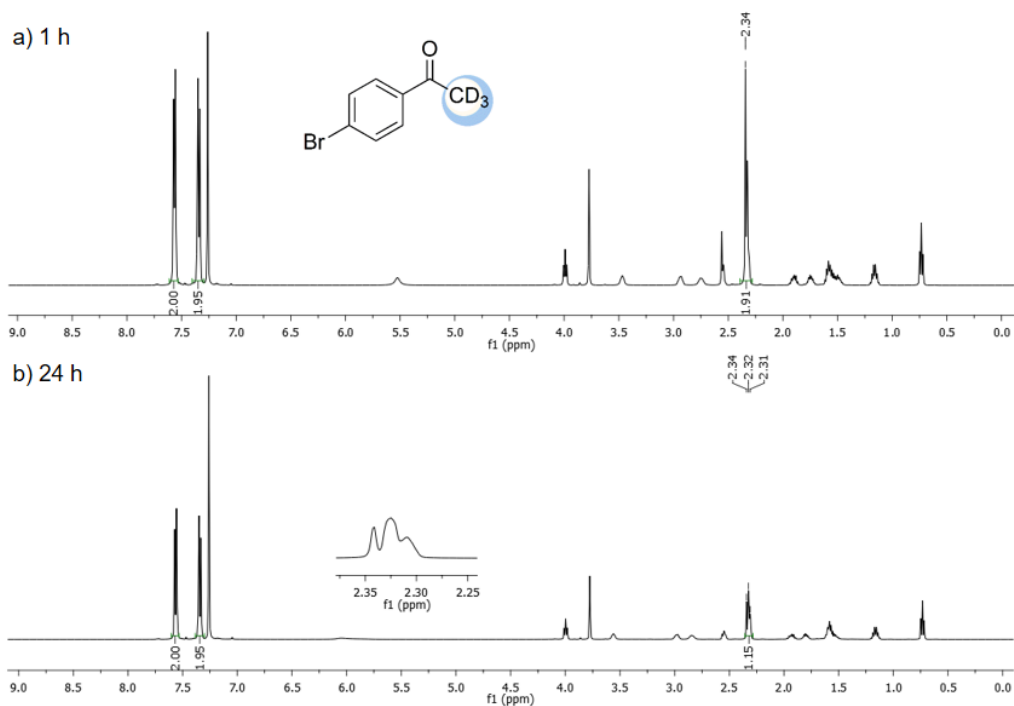


Figura A50. Espectros de RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) da 4-bromoacetofenona deuturada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 5).

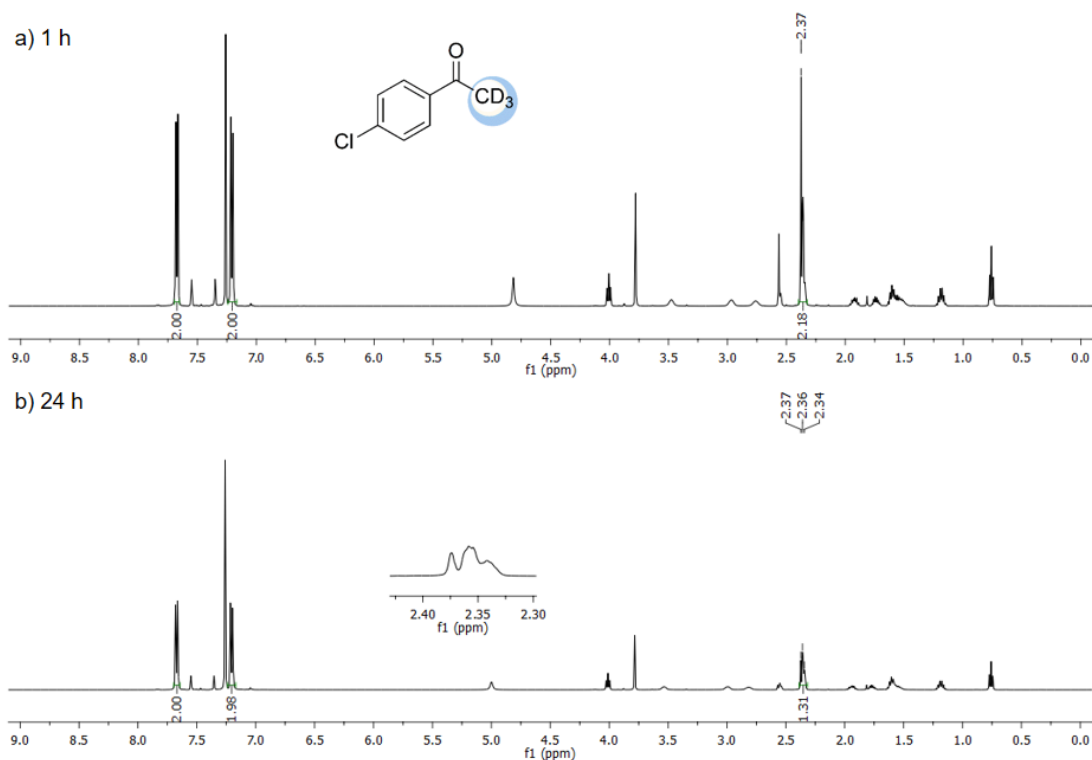


Figura A51. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 4-cloroacetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 6).

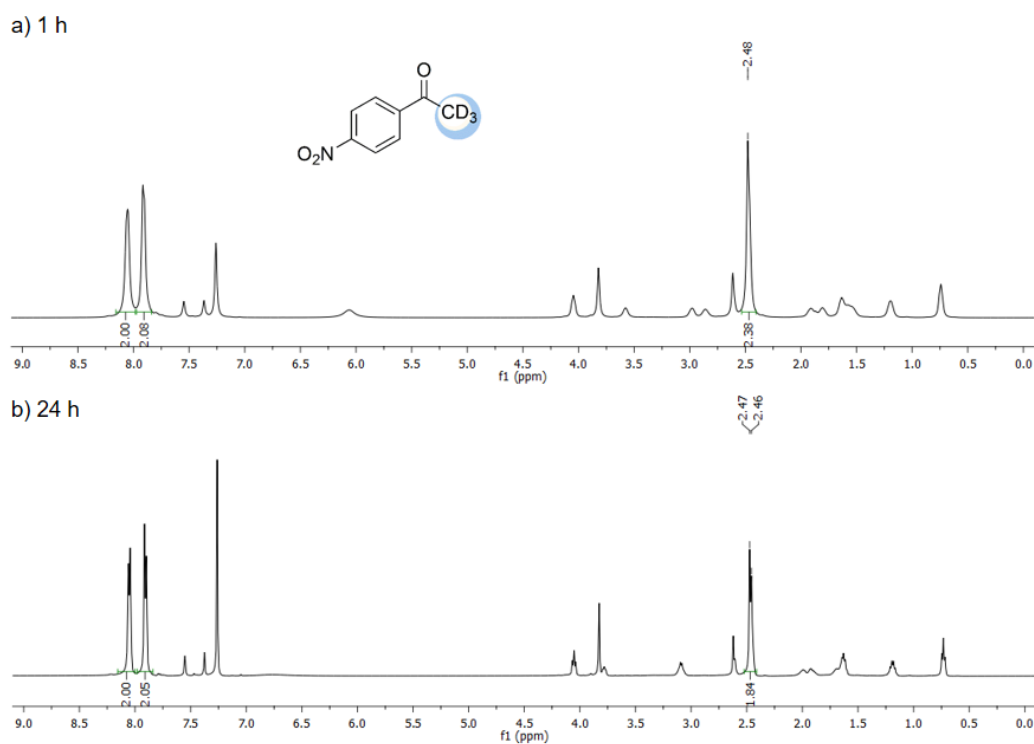


Figura A52. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 4-nitroacetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 7).

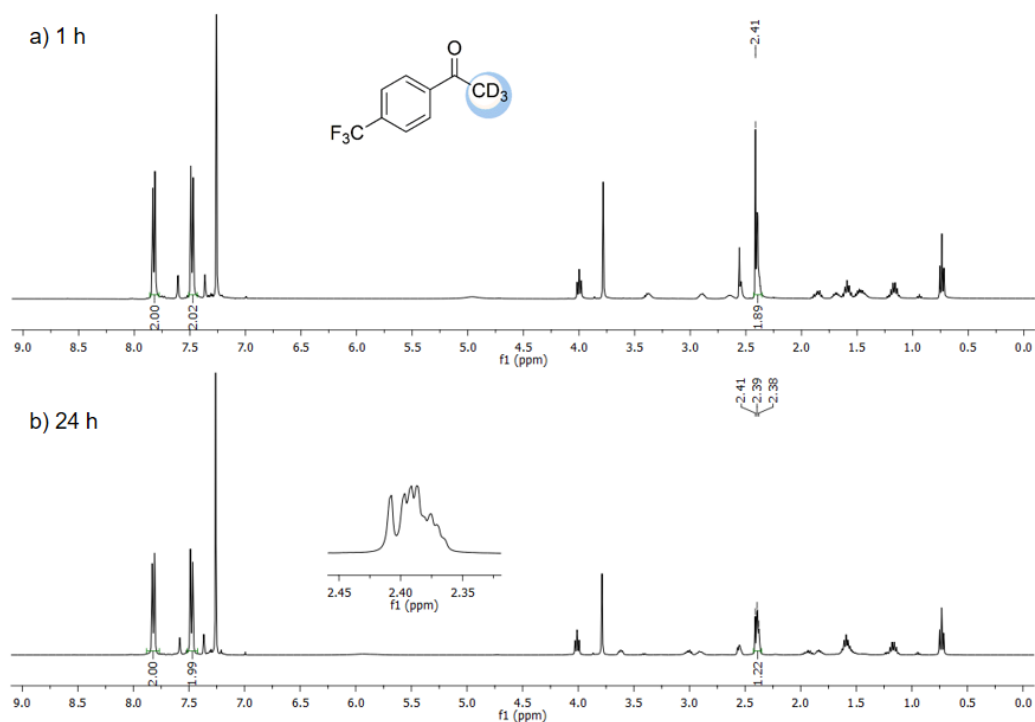


Figura A53. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da 4-trifluorometilacetofenona deuturada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 8).

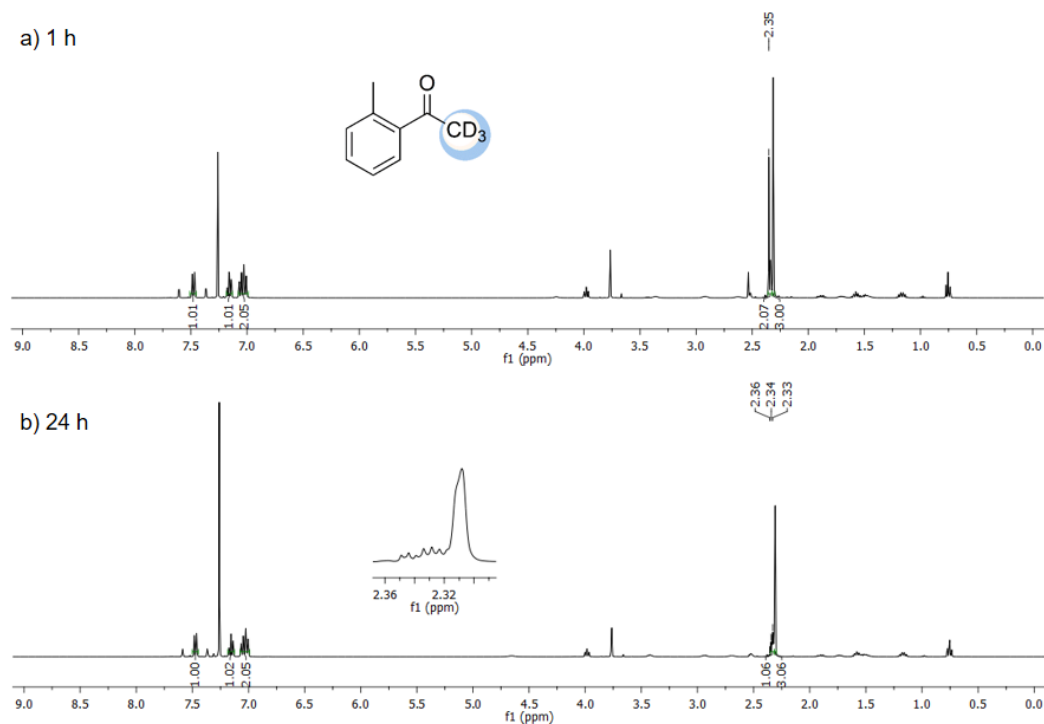


Figura A54. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da 2-metilacetofenona deuturada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 9).

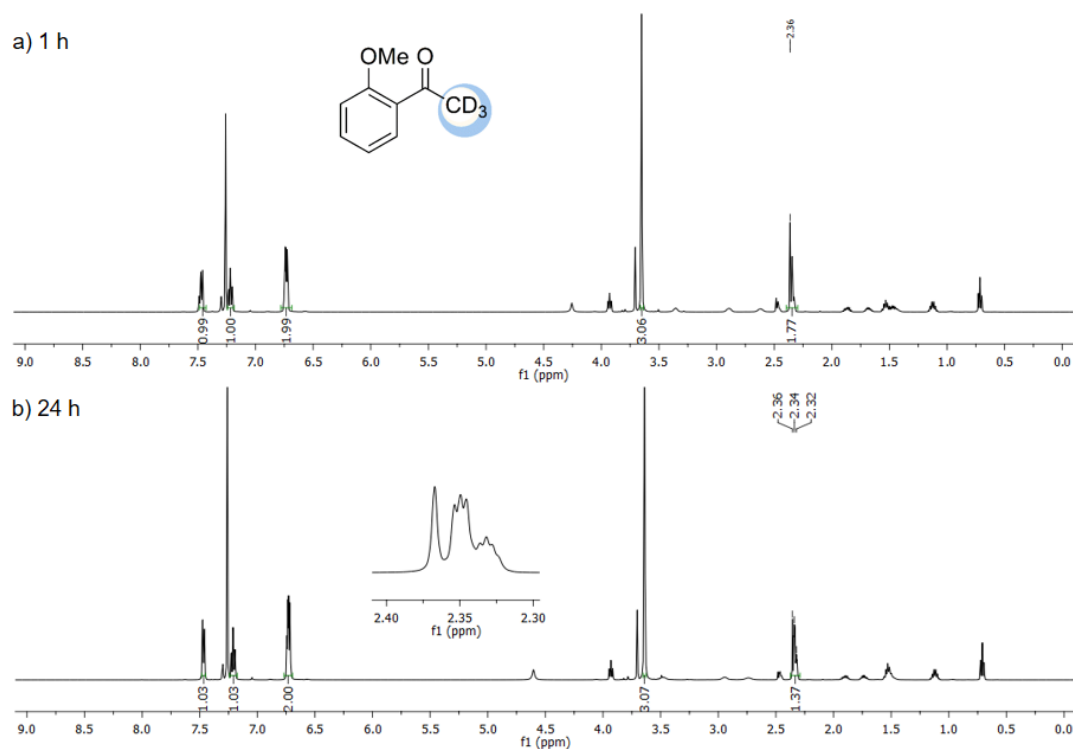


Figura A55. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 2-metoxiacetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 10).

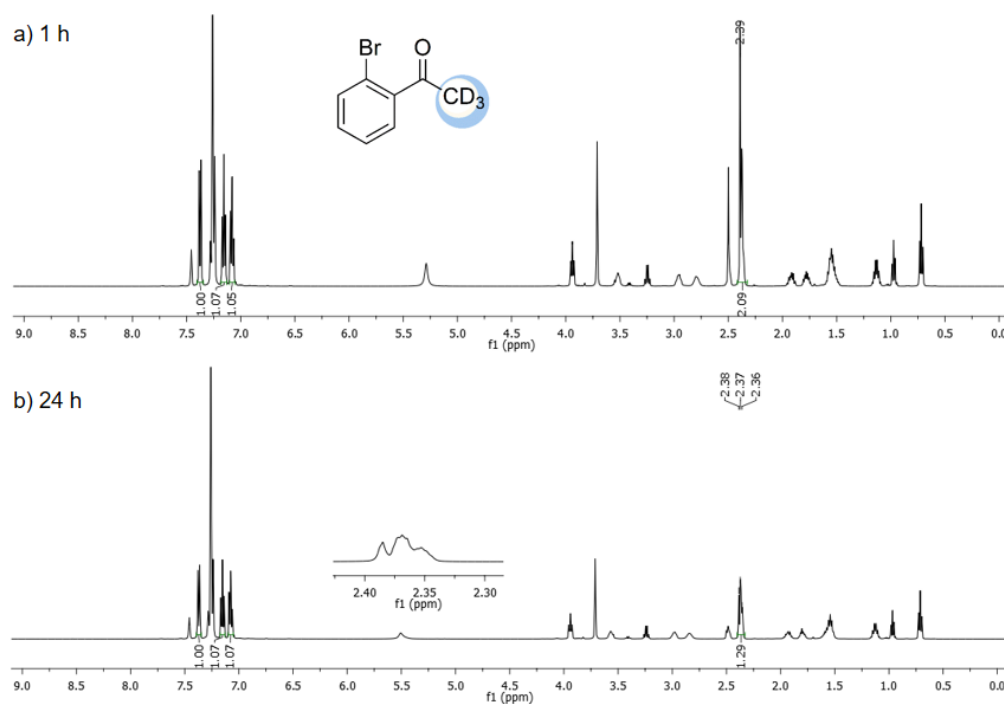


Figura A56. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 2-bromoacetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 11).

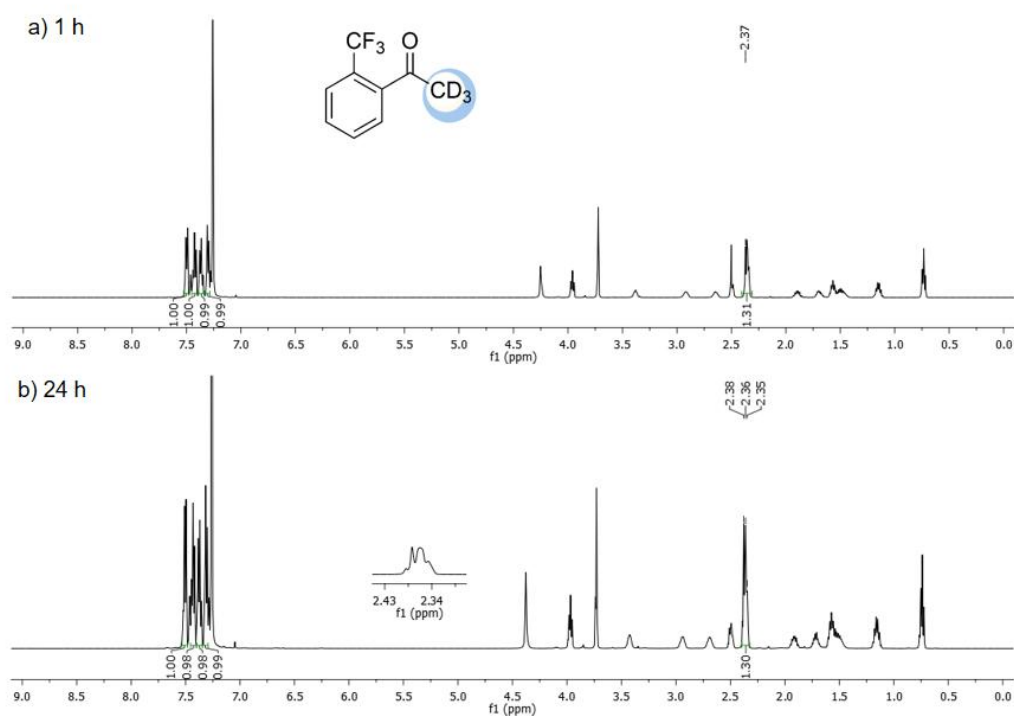


Figura A57. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 2-trifluorometilacetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 12).

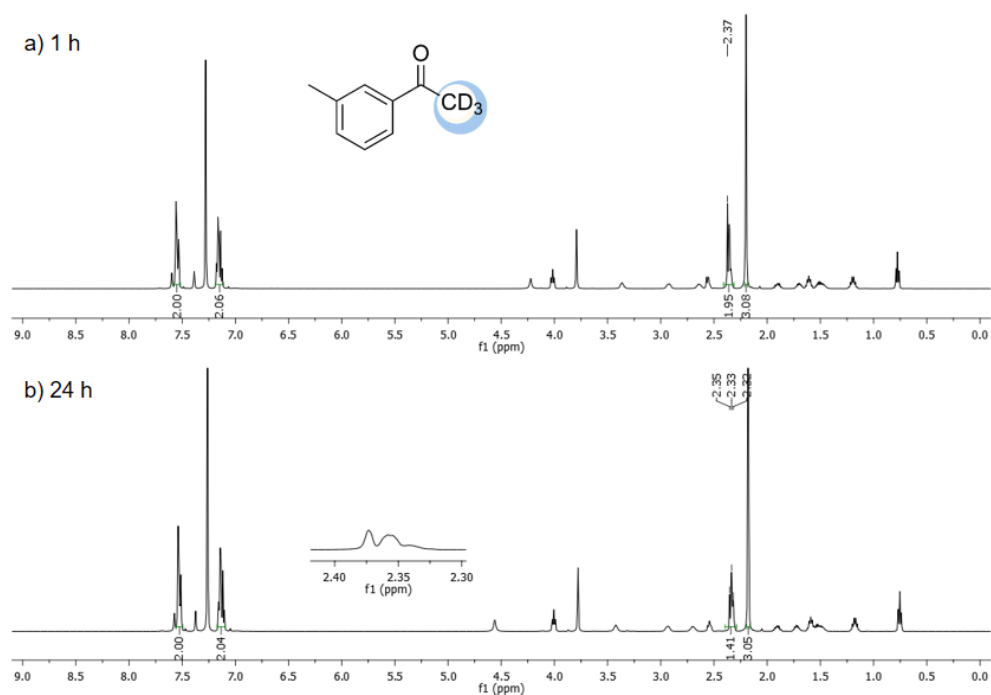


Figura A58. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 3-metilacetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 13).

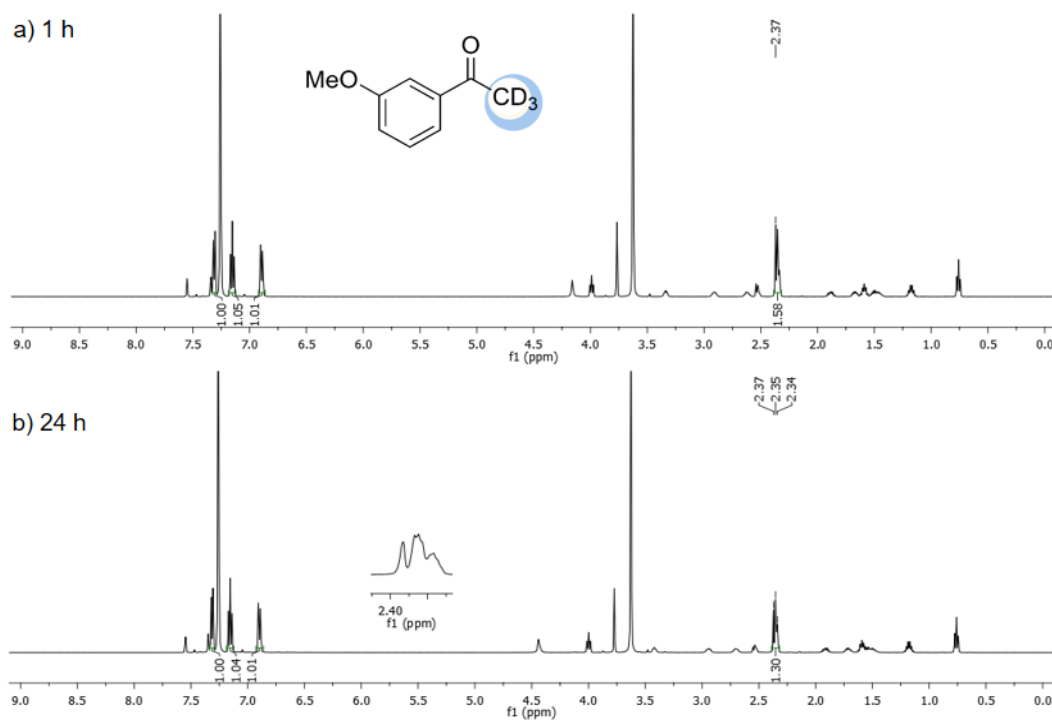


Figura A59. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 3-metoxiacetofenona deuturada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 14).

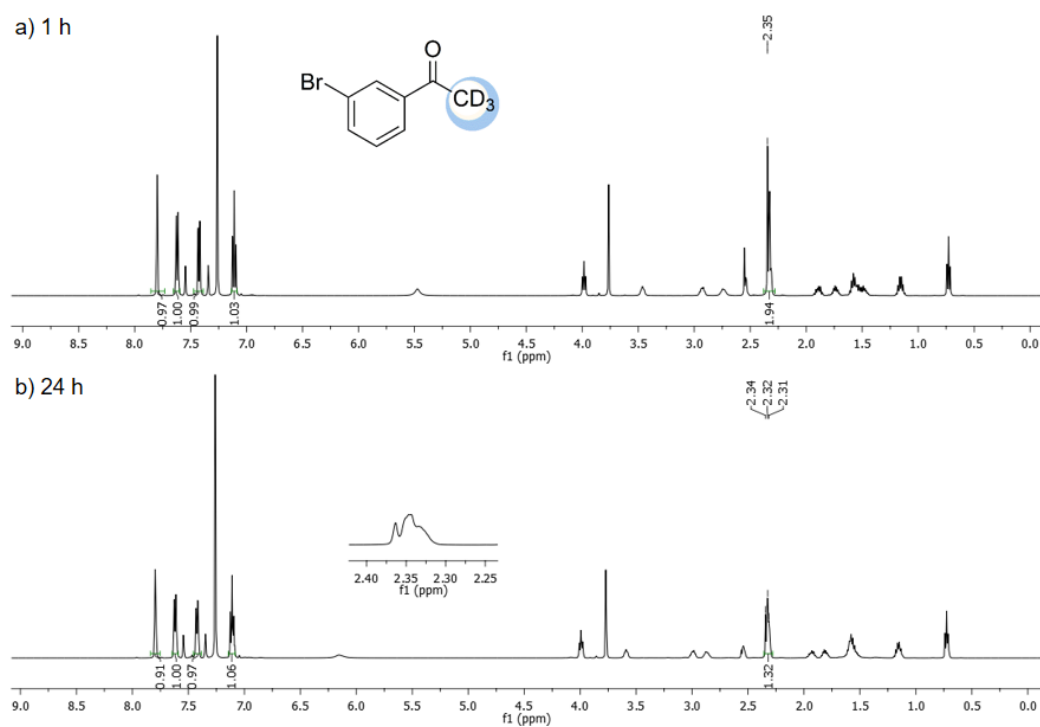


Figura A60. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 3-bromoacetofenona deuturada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 15).

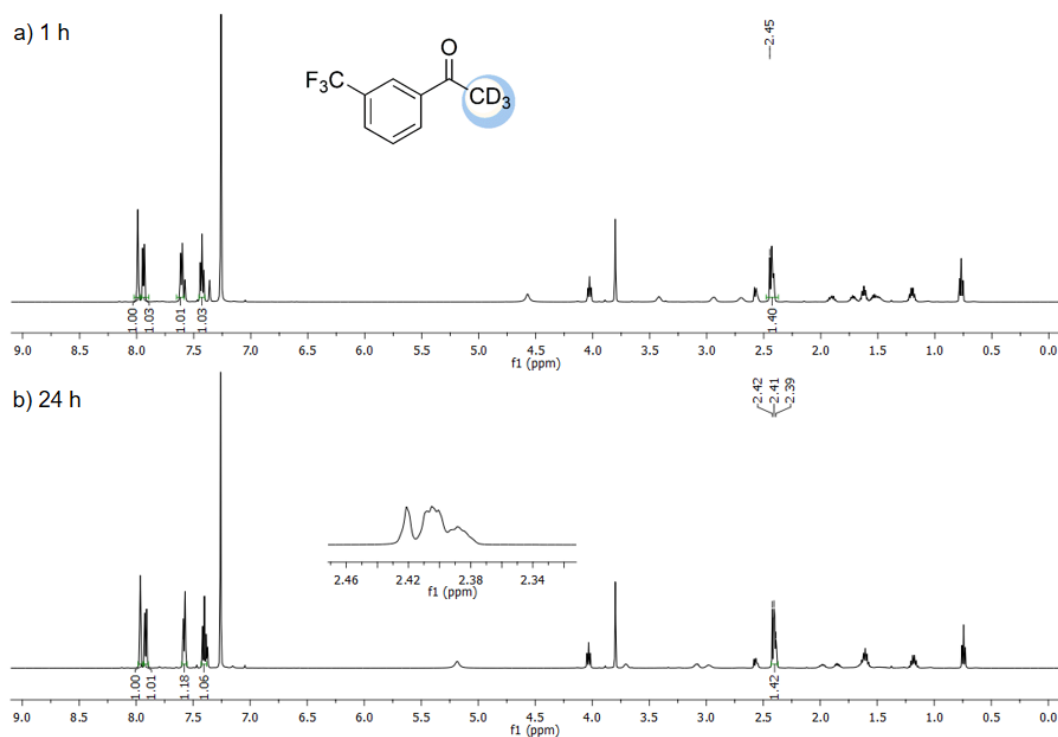


Figura A61. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 3-trifluorometilacetofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 16).

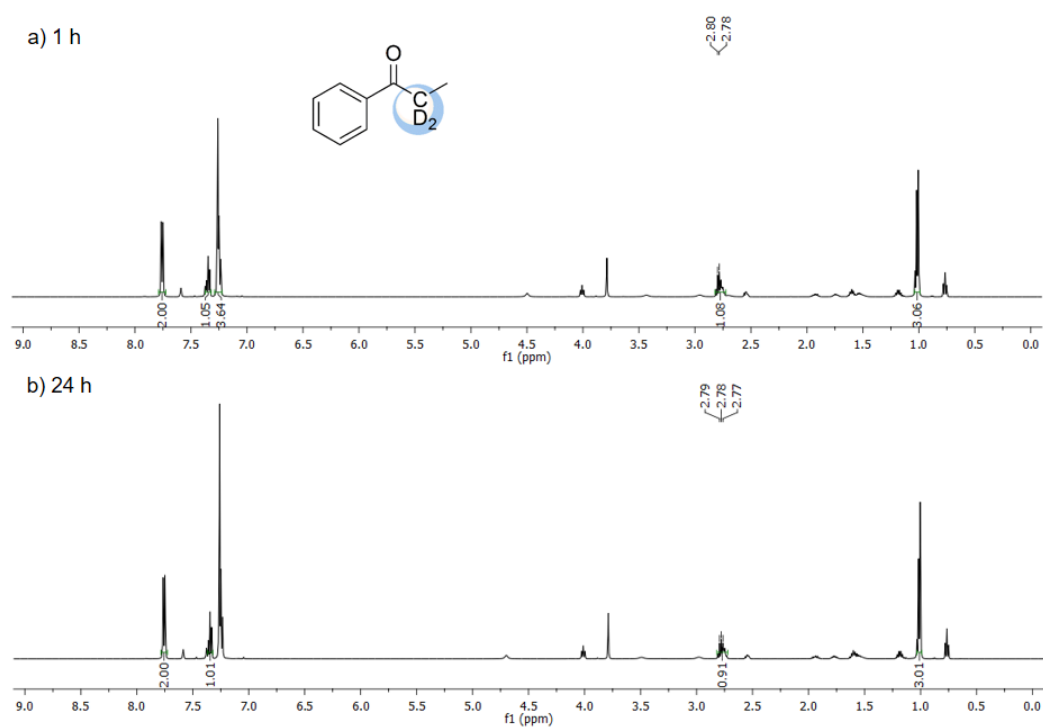


Figura A62. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da propiofenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 17).

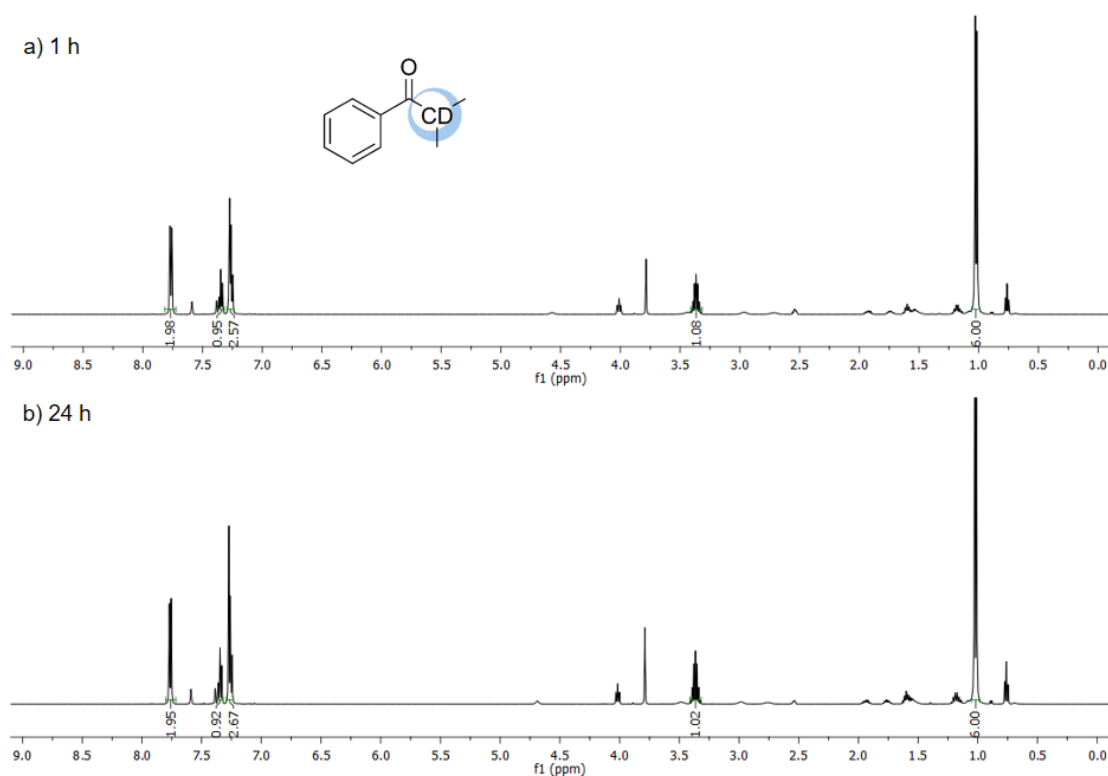


Figura A63. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da isobutiropenona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 18).

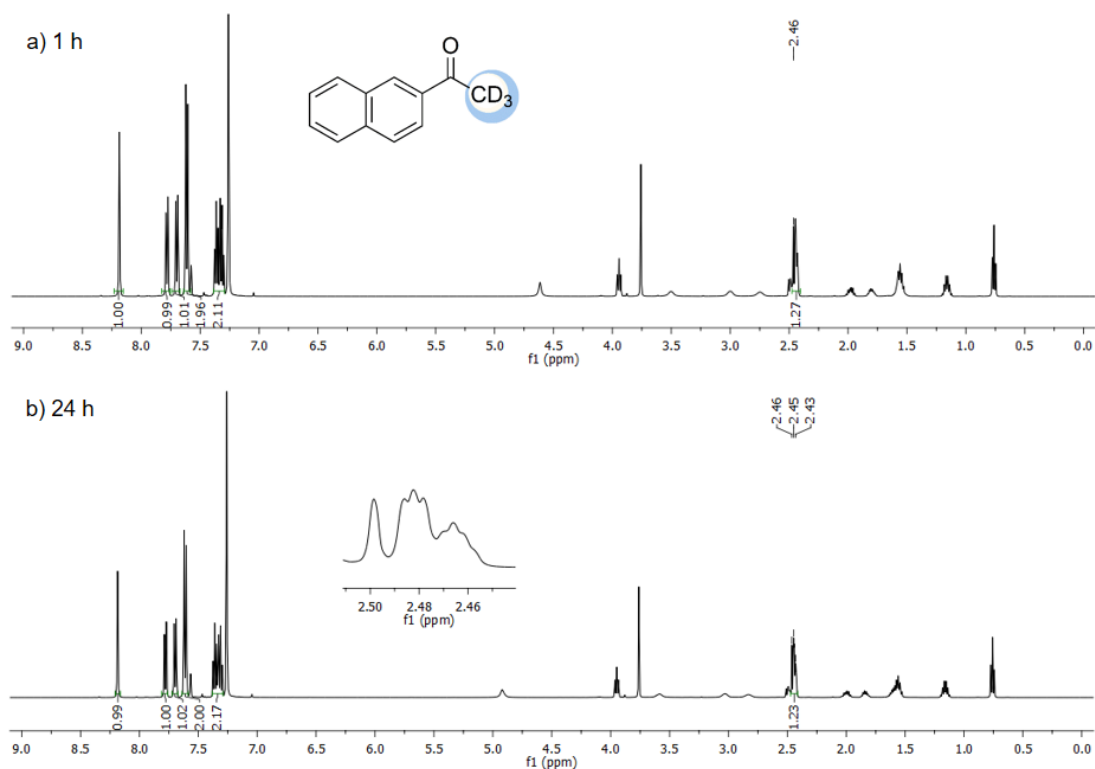


Figura A64. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 2-acetonaftona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 9, entrada 19).

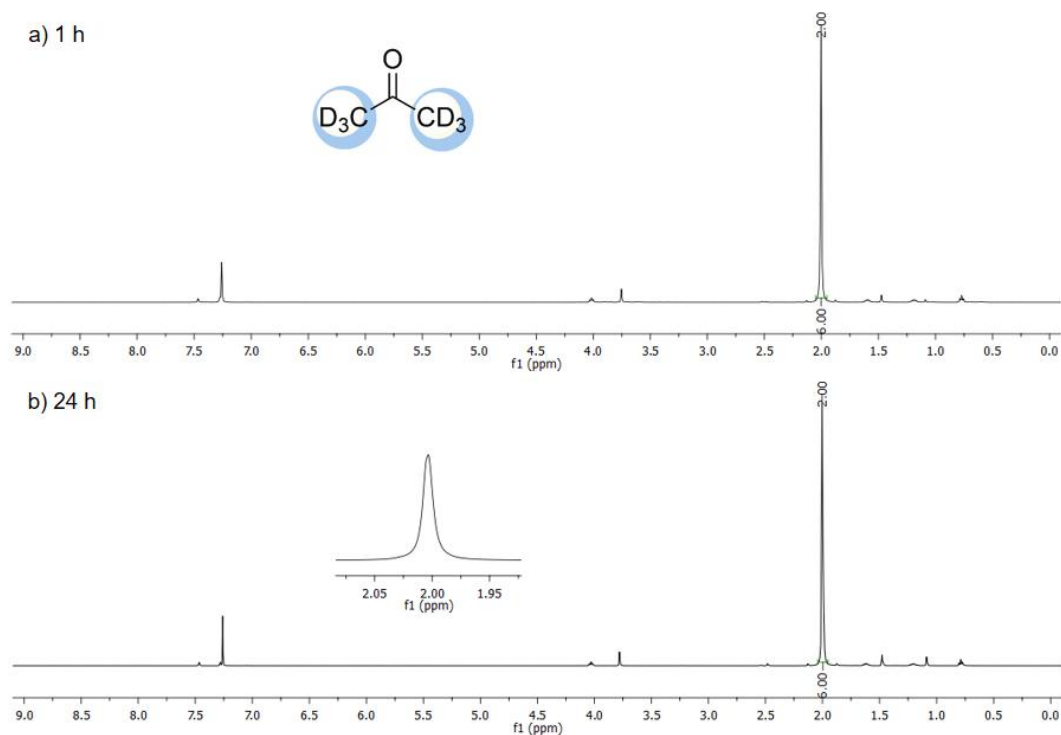


Figura A65. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da propanona deuterada com BMMI- HCO_3 , 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 10, entrada 1a).

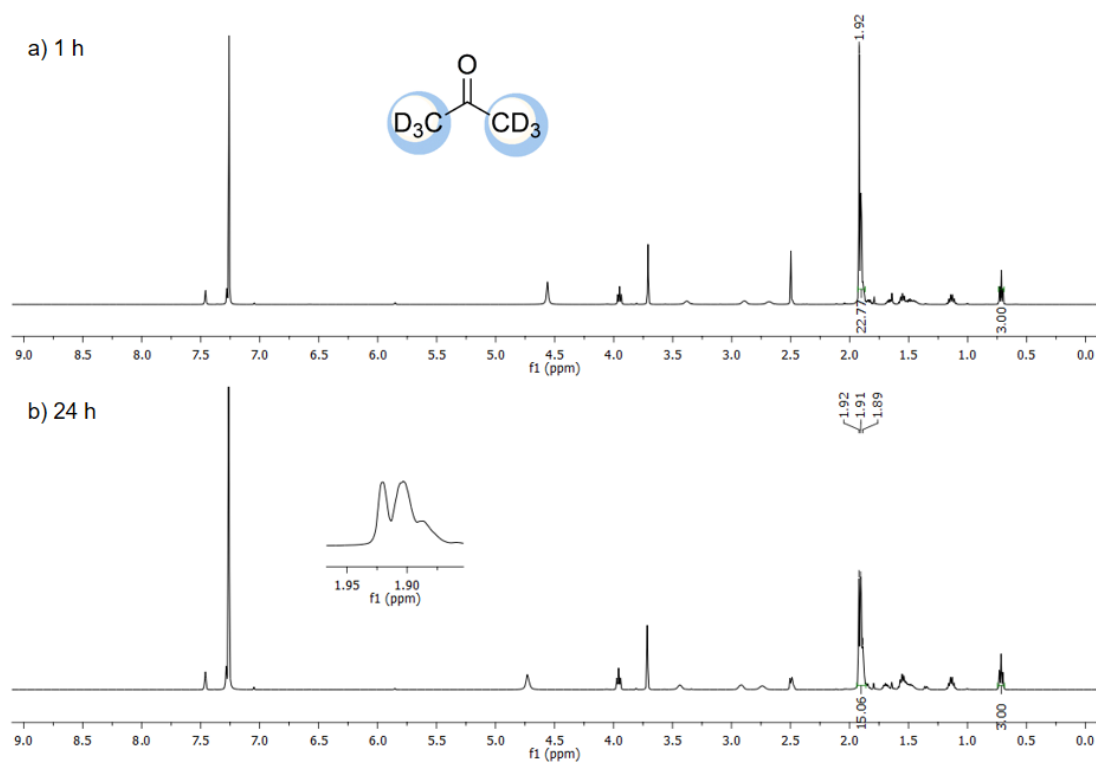


Figura A66. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da propanona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 10, entrada 1b).

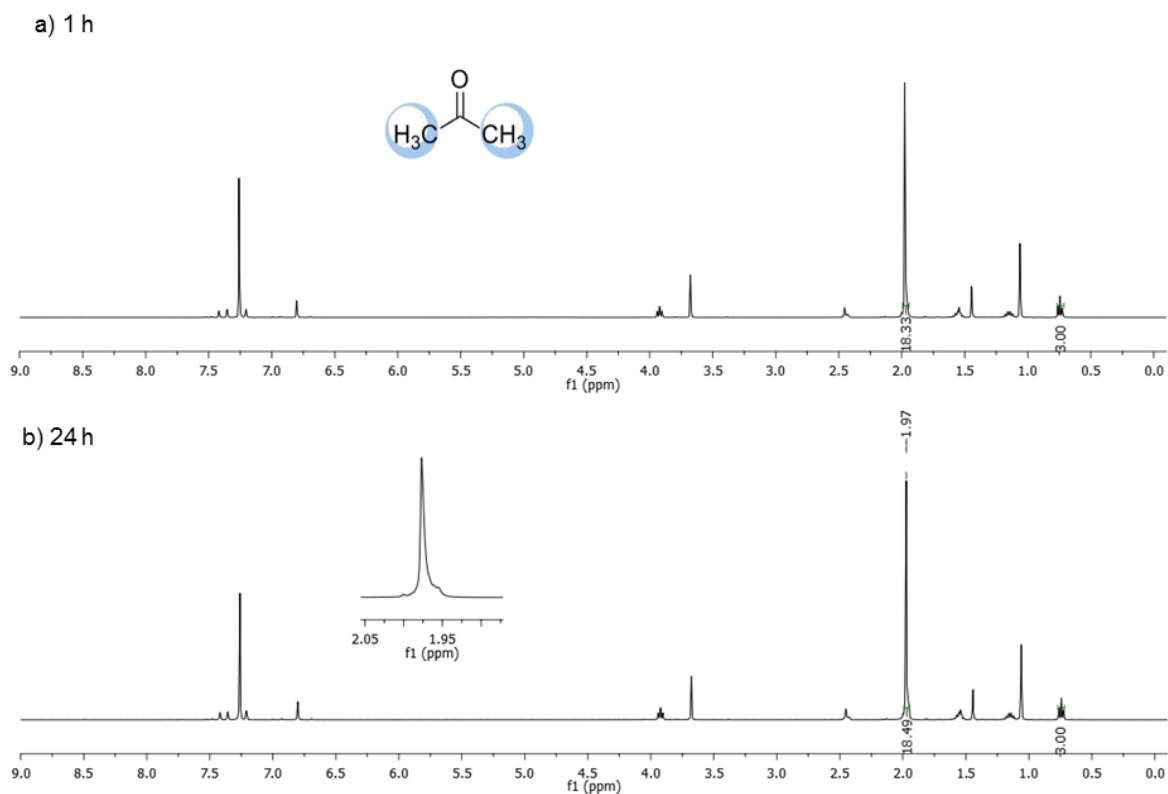


Figura A67. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da propanona deuterada com BMMI-Im, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 10, entrada 1c).

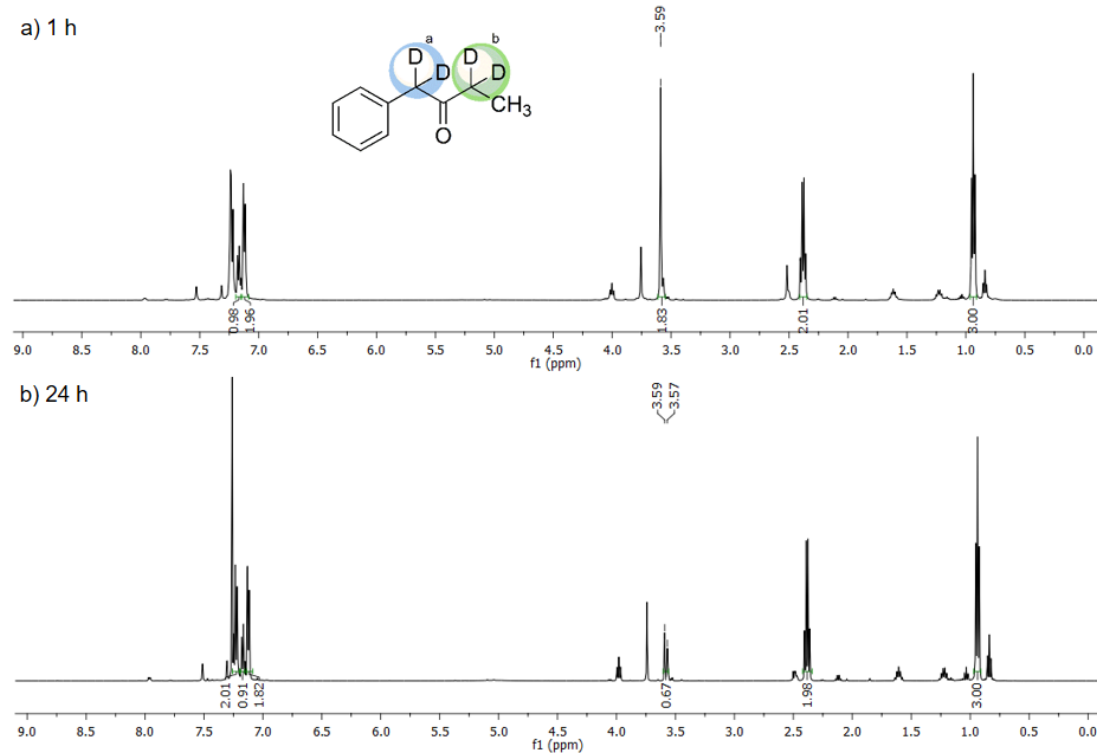


Figura A68. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 1-fenil-2-butanona deuterada com BMMI- HCO_3 , 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 10, entrada 2a).

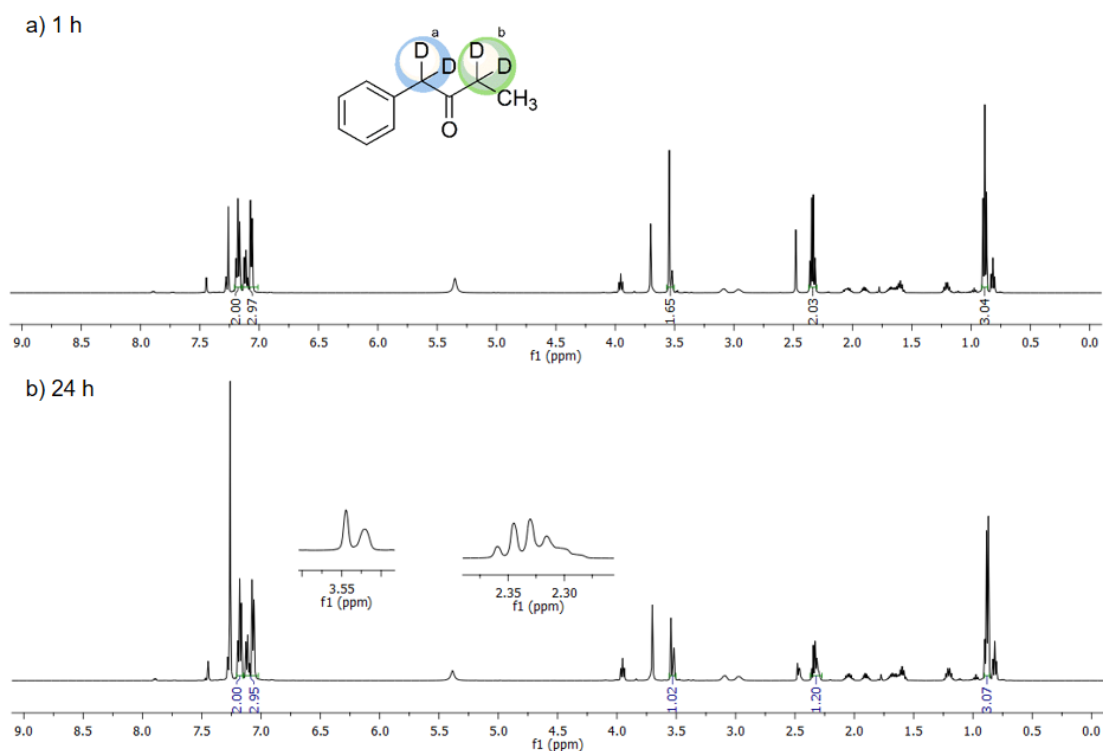


Figura A69. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 1-fenil-2-butanona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 10, entrada 2b).

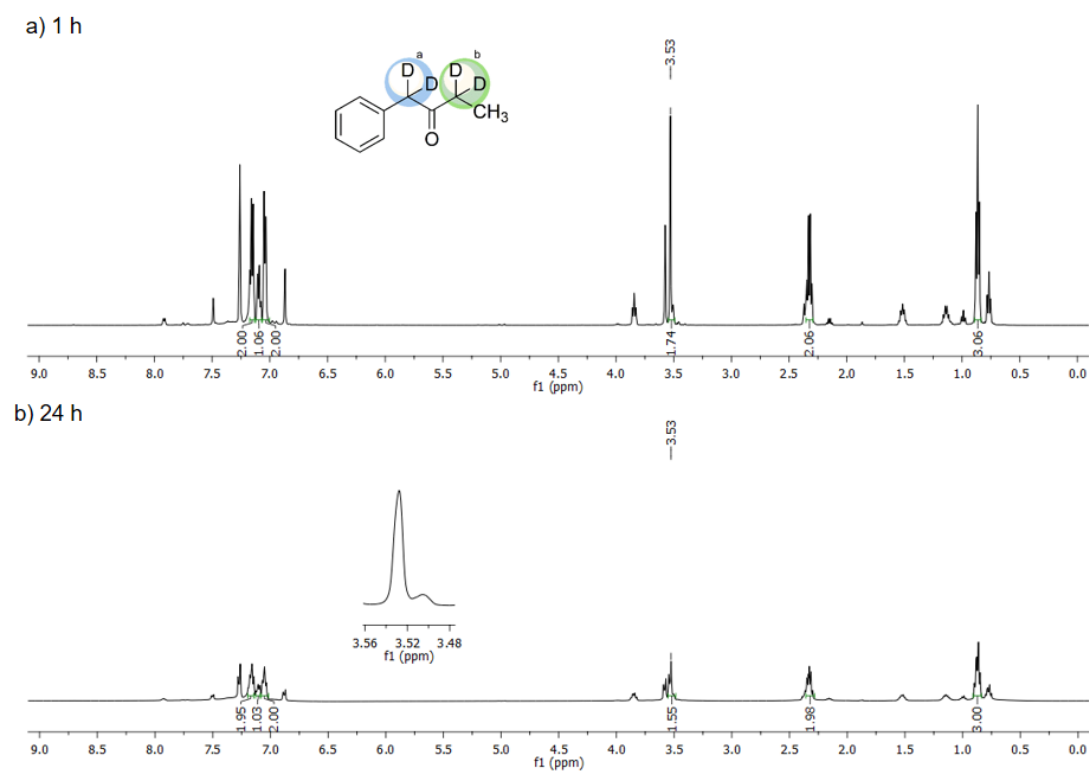


Figura A70. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da 1-fenil-2-butanona deuterada com BMMI-Im, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 10, entrada 2c).

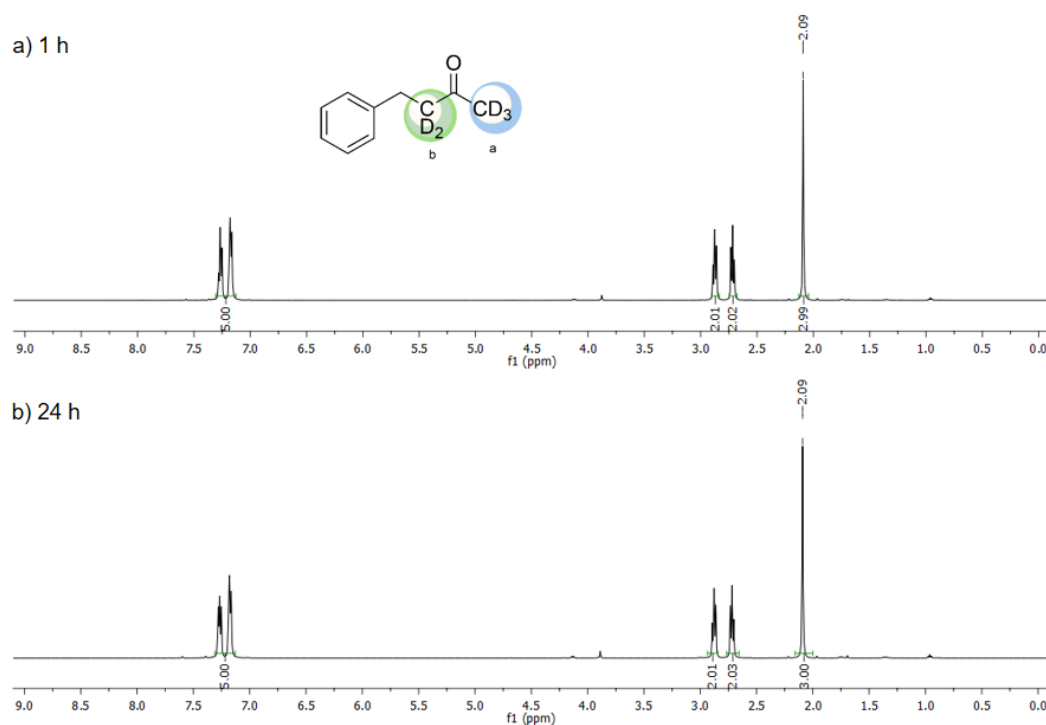


Figura A71. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) benzilacetona deuterada com BMMI- HCO_3 , 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 10, entrada 3a).

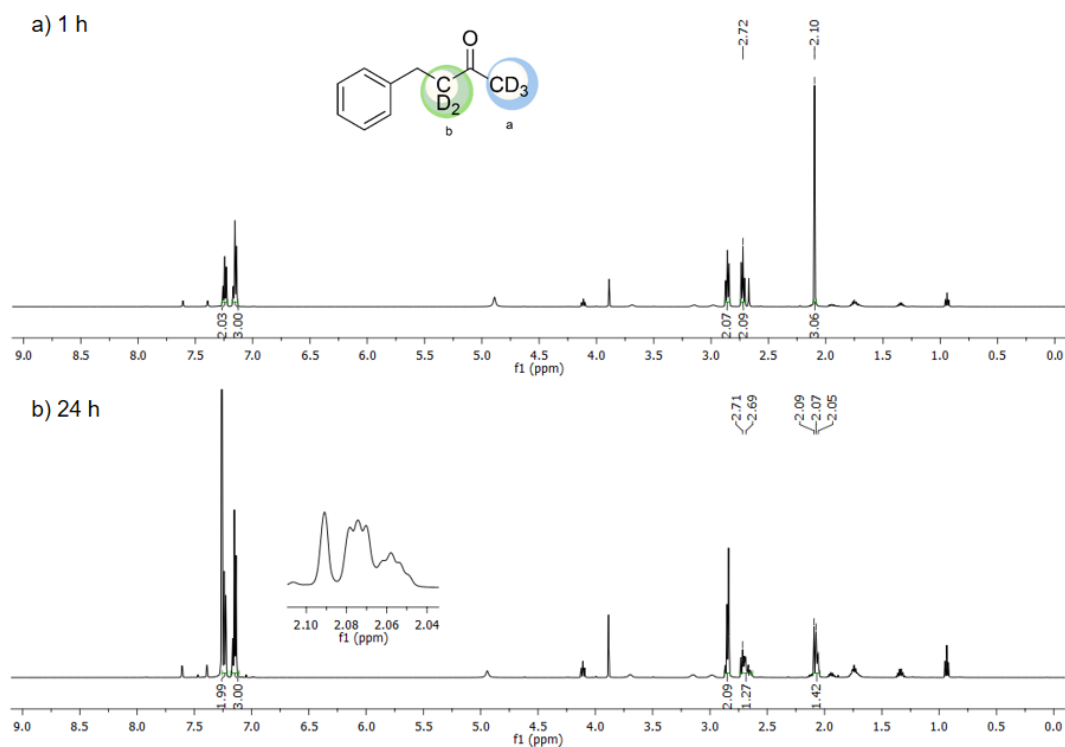


Figura A72. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) benzilacetona deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 10, entrada 3b).

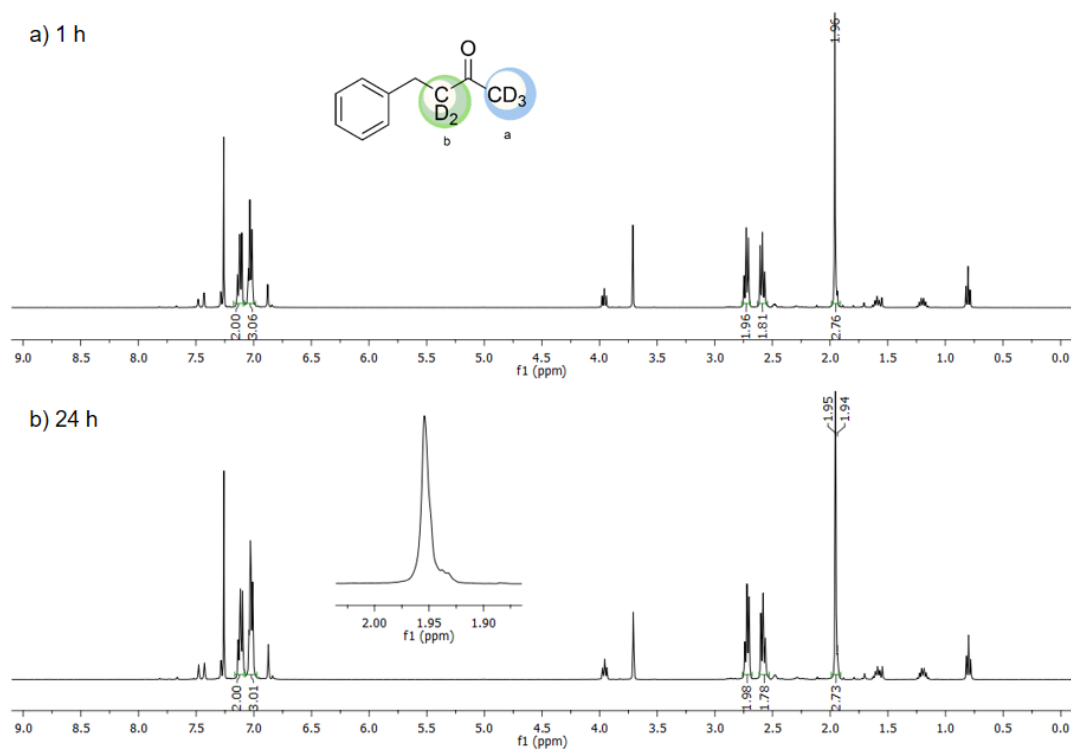


Figura A73. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) benzilacetona deuturada com BMMI-Im, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 10, entrada 3c).

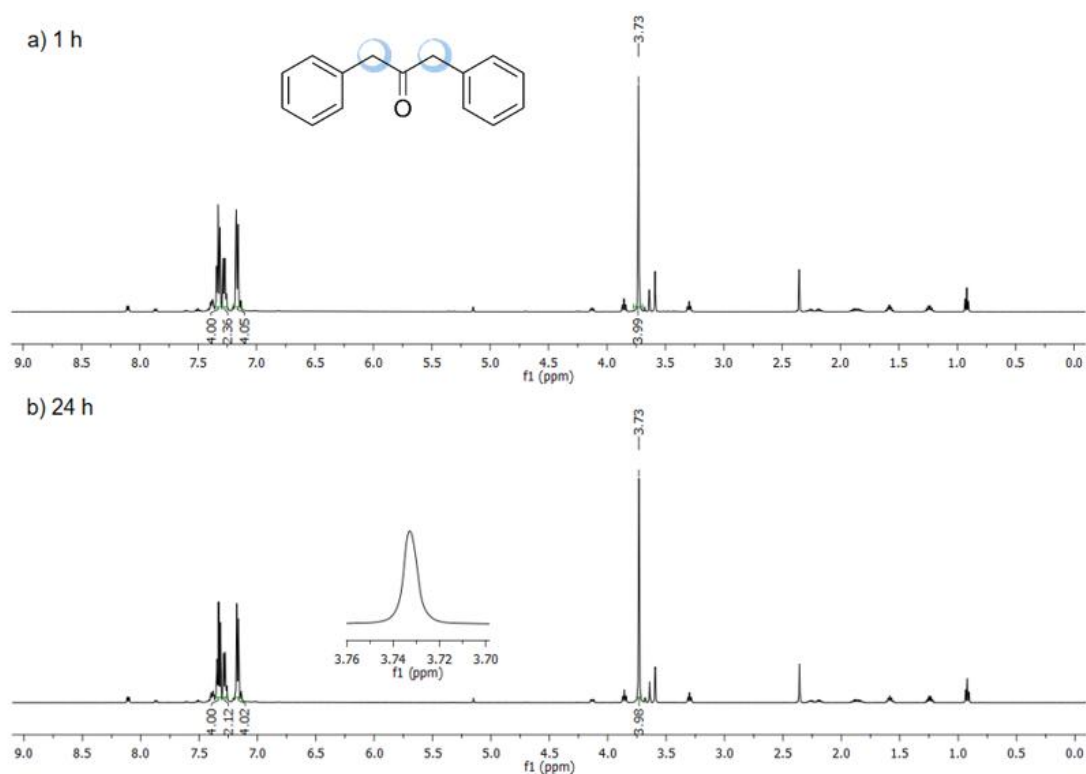


Figura A74. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) 1,3-difenil-2-propanona deuturada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 10, entrada 4).

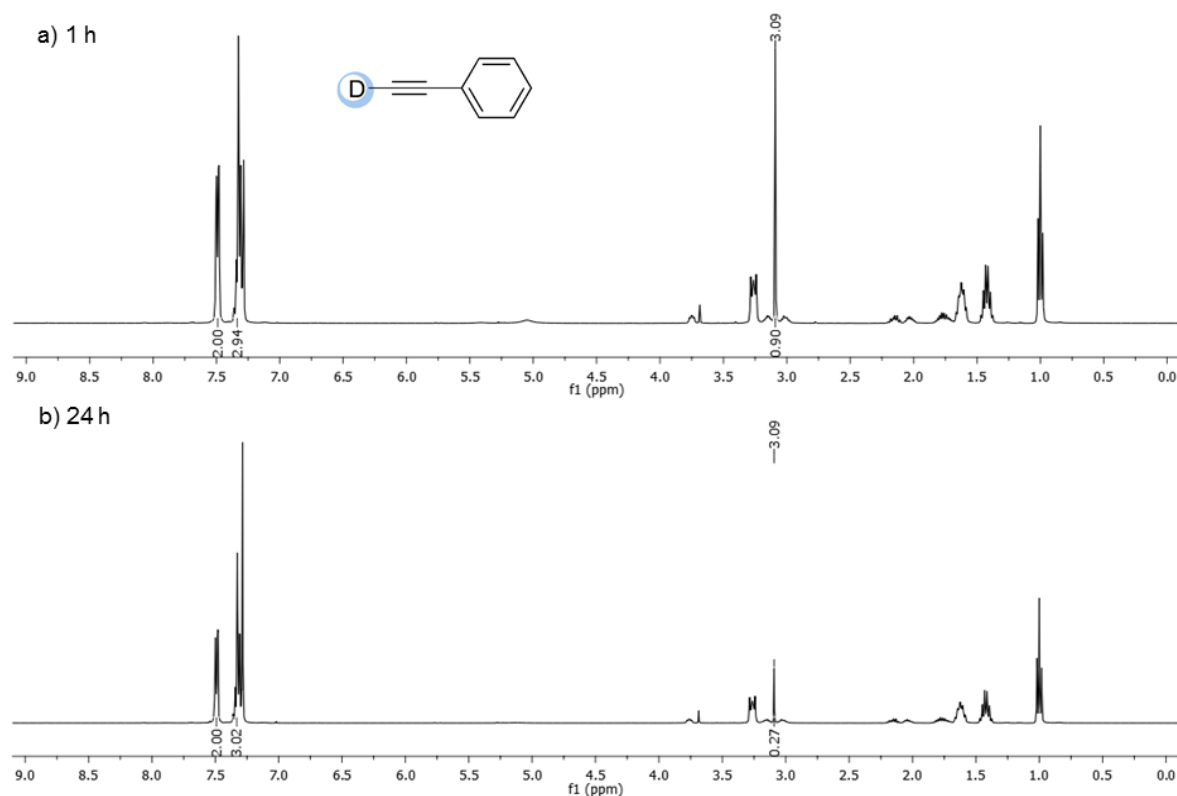


Figura A75. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) fenilacetileno deuterado com $\text{N}(\text{Bu})_4\cdot\text{Pro}$, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 1a).

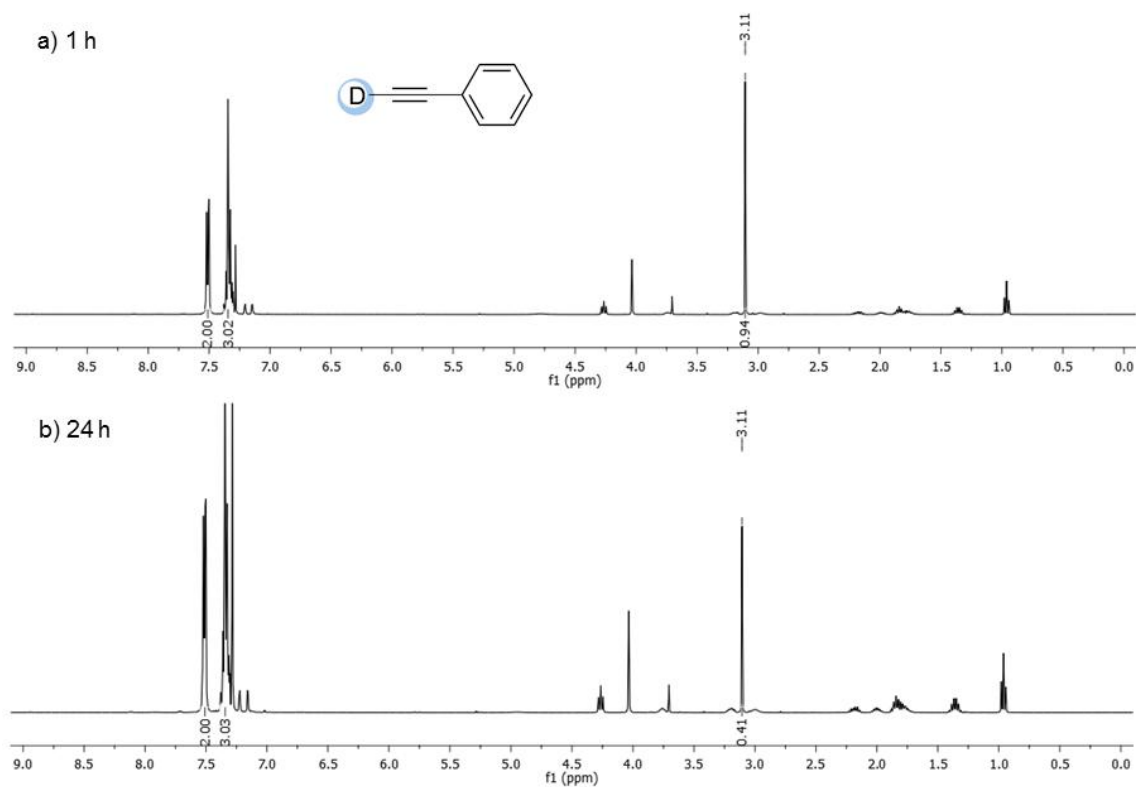


Figura A76. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) fenilacetileno deuterado com $\text{BMI}\cdot\text{Pro}$, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 1b).

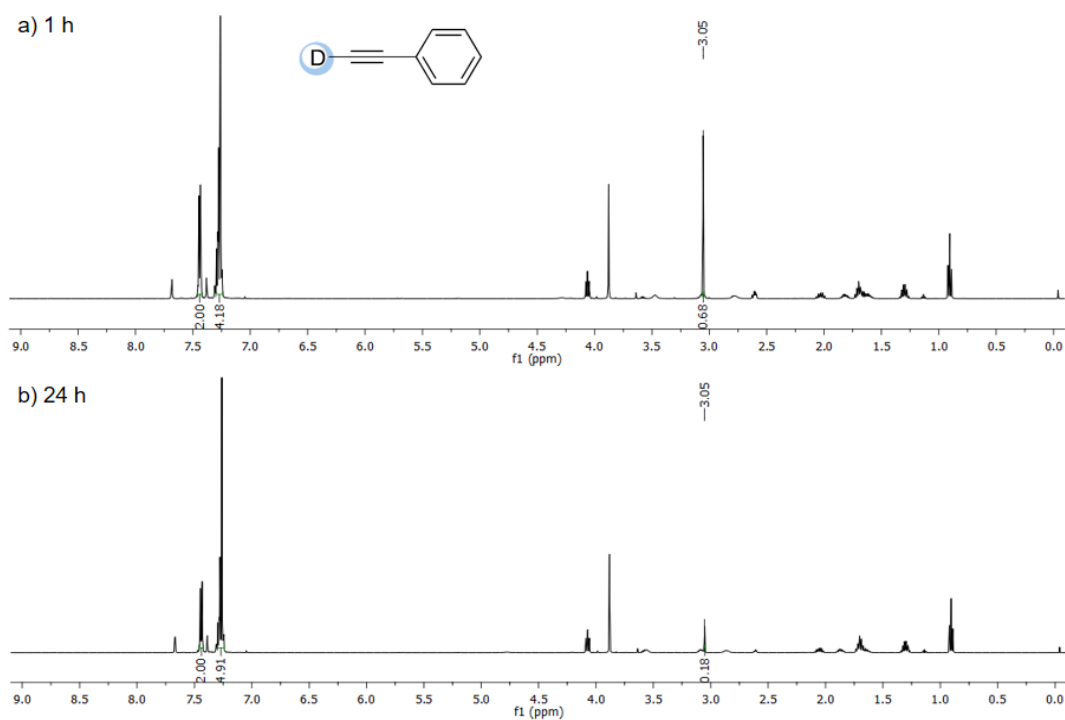


Figura A77. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) fenilacetileno deuterado com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 1c).

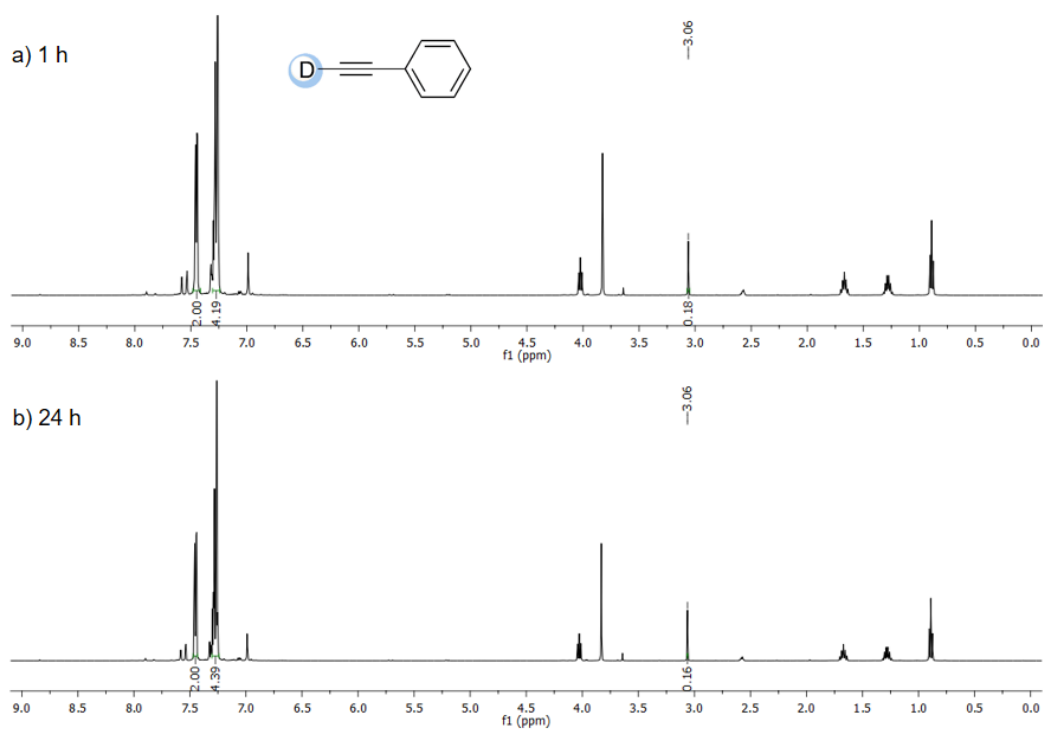


Figura A78. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) fenilacetileno deuterado com BMMI-Im 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 1d).

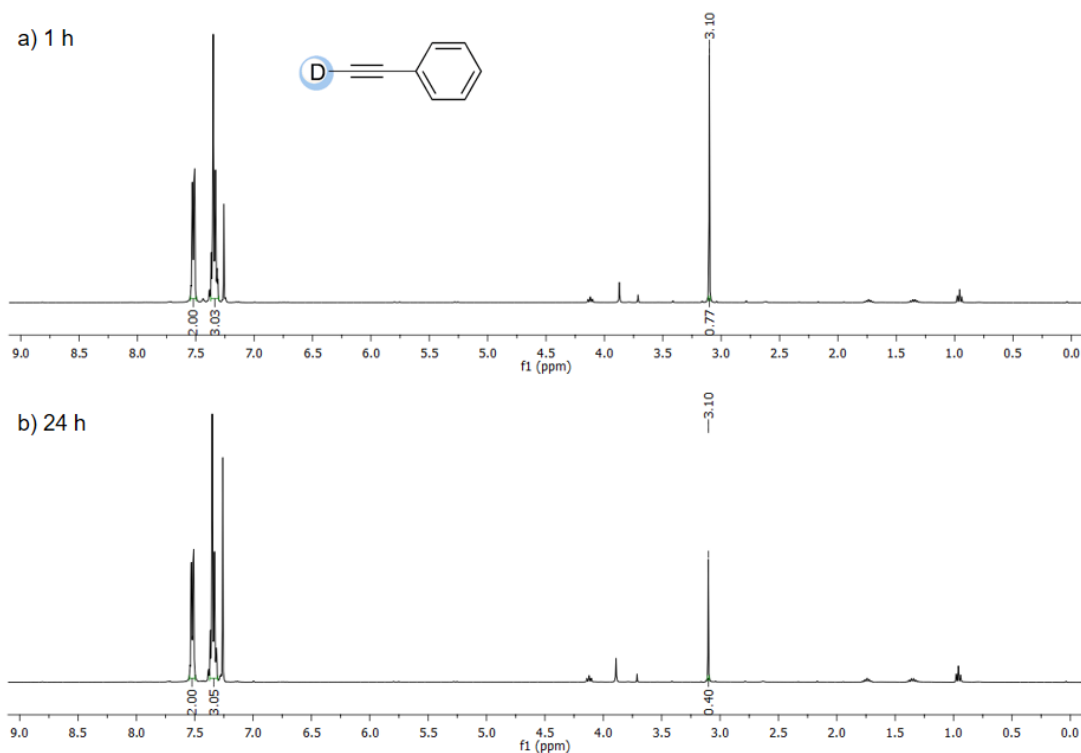


Figura A79. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) fenilacetileno deuterado com $\text{BMMI}\cdot\text{HCO}_3$, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 1e).

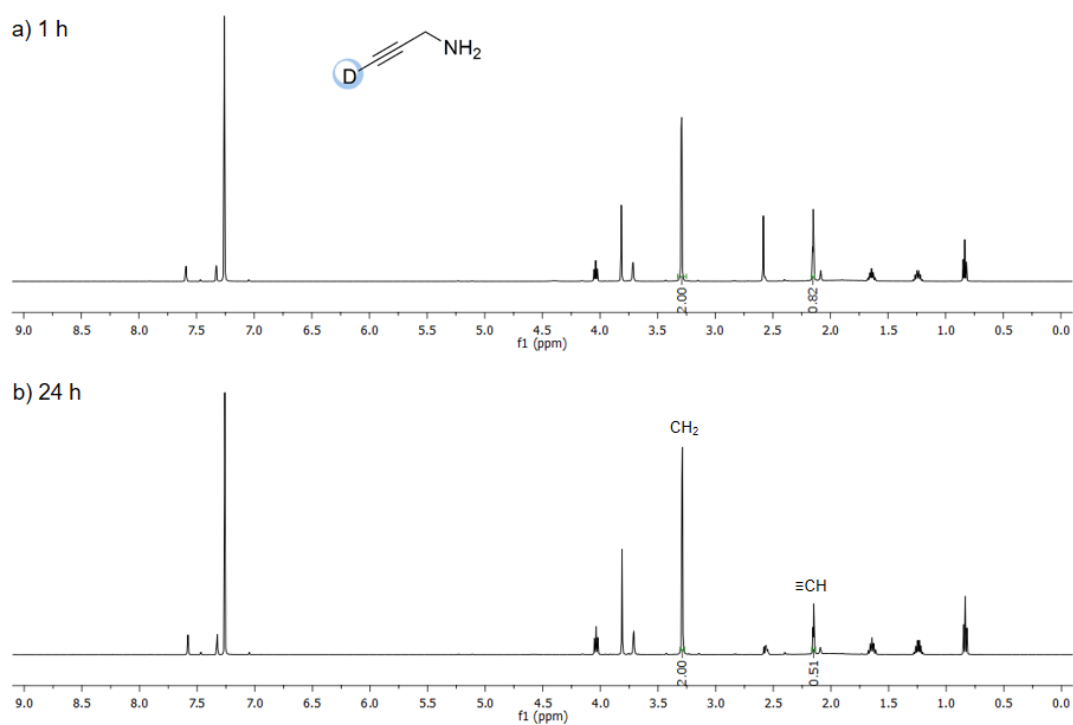


Figura A80. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) propargilamina deuterada com $\text{BMMI}\cdot\text{HCO}_3$, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 2a).

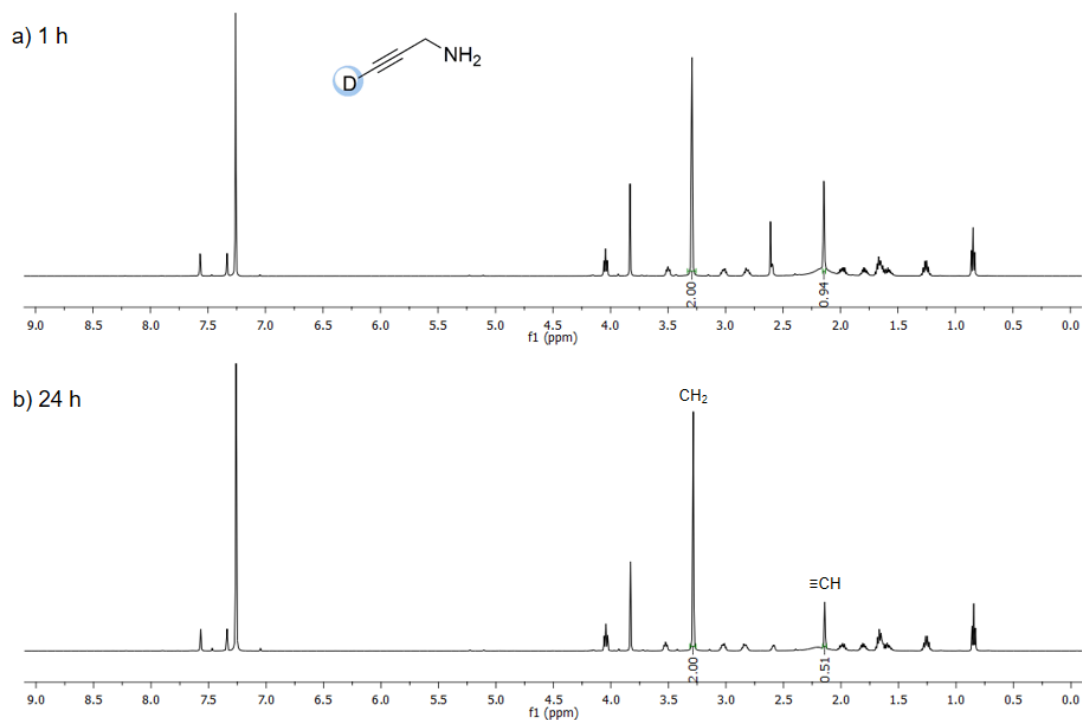


Figura A81. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) propargilamina deuterada com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 2b).

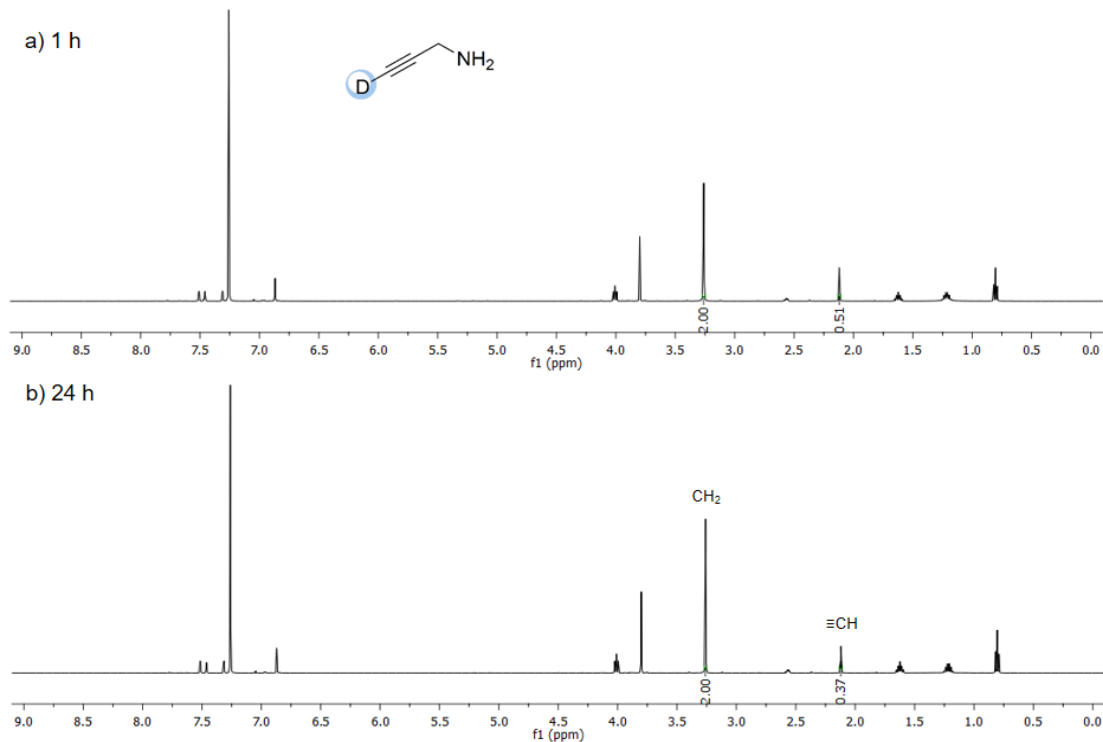


Figura A82. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) propargilamina deuterada com BMMI-Im, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 2c).

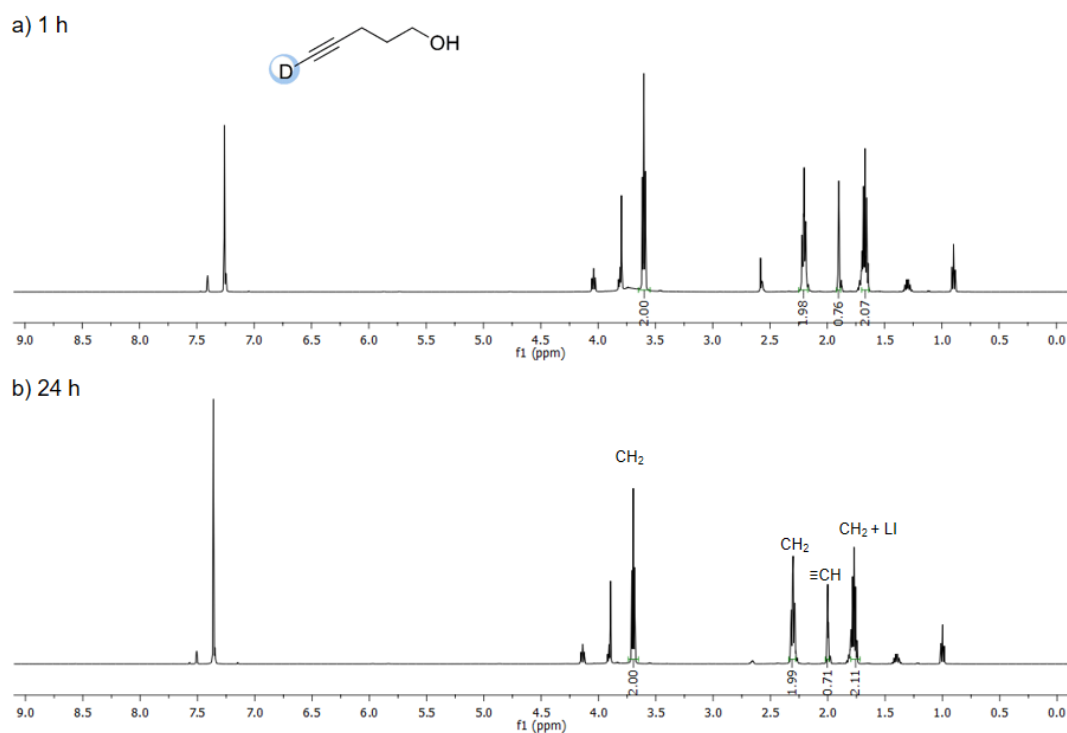


Figura A83. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) 4-pentin-1-ol deuterado com $\text{BMMI}\cdot\text{HCO}_3$, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 3a).

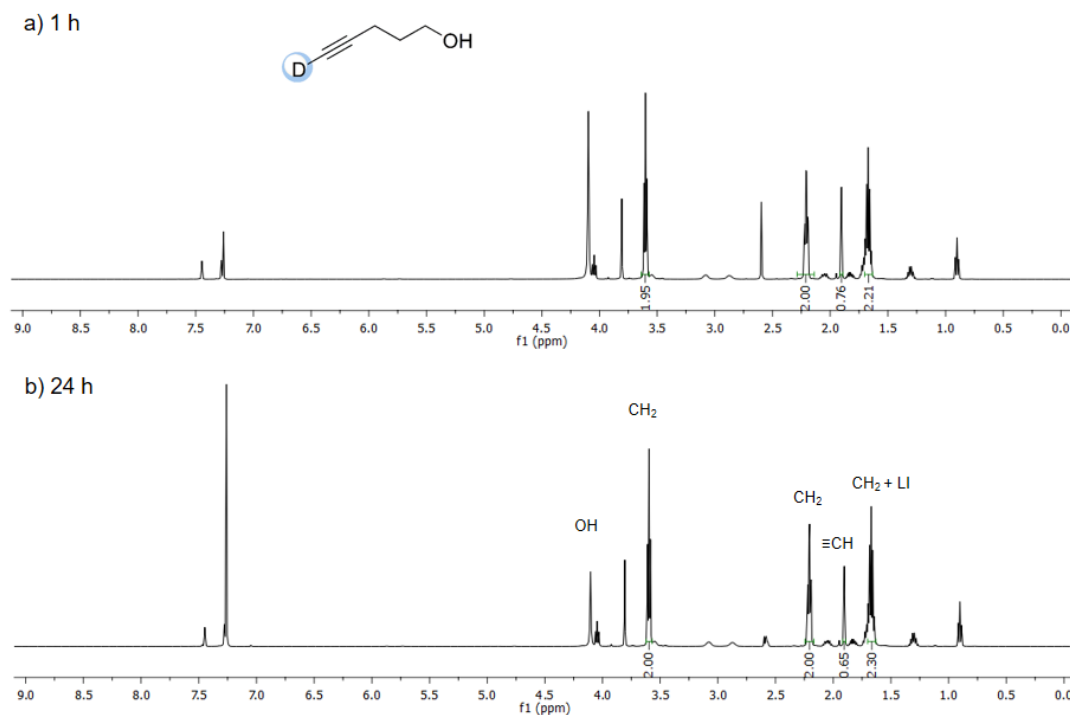


Figura A84. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) 4-pentin-1-ol deuterado com $\text{BMMI}\cdot\text{Pro}$, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 3b).

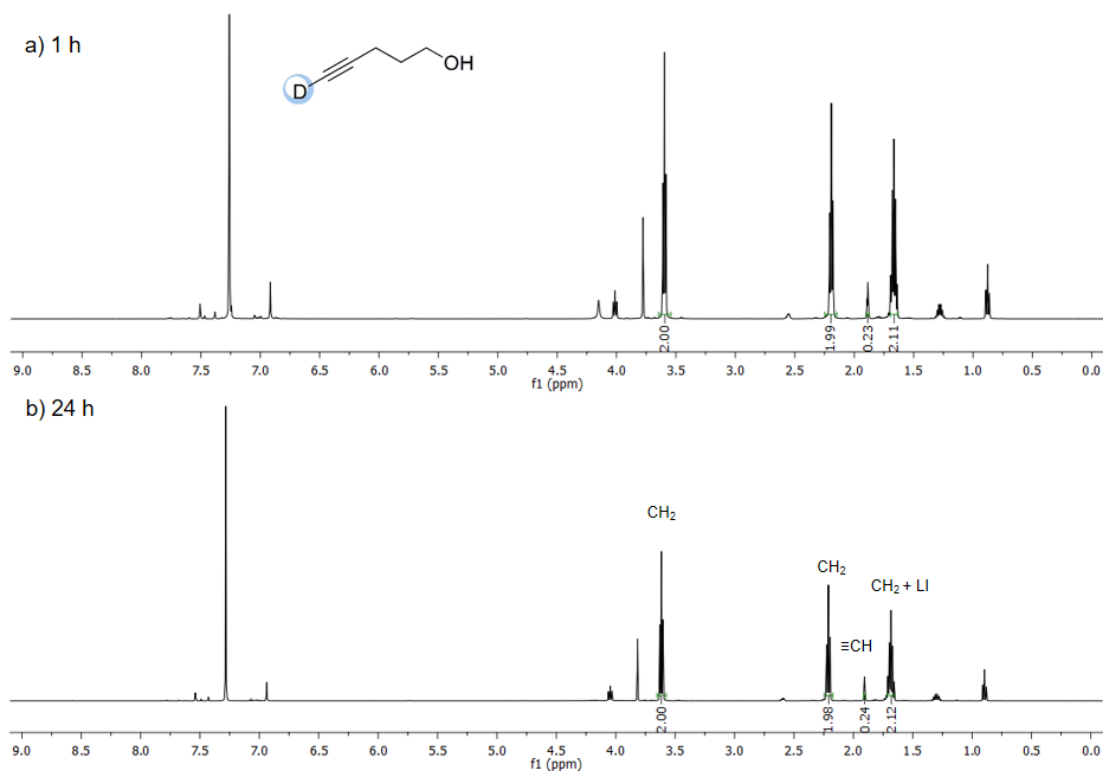


Figura A85. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) 4-pentin-1-ol deuterado com BMMI-Im, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 3c).

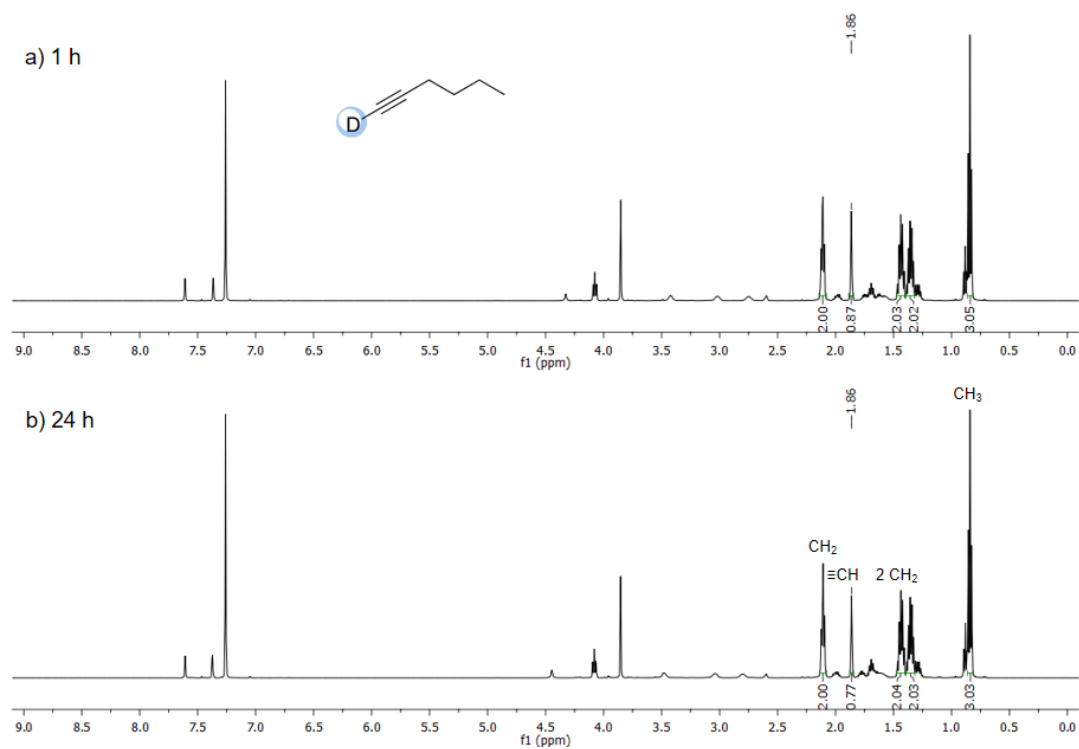
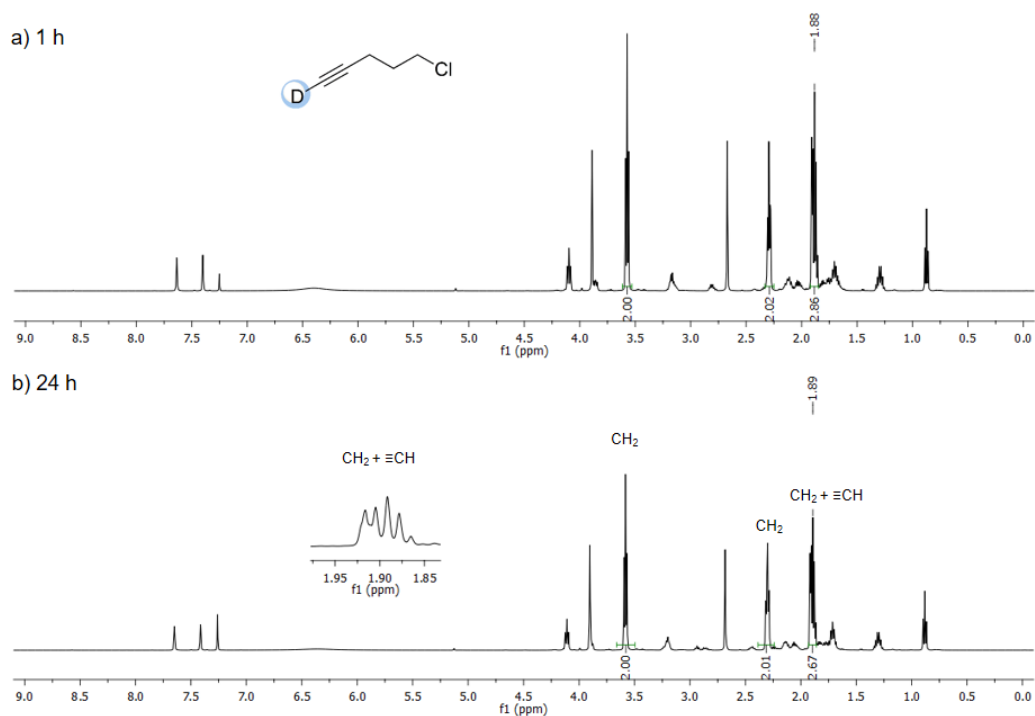


Figura A86. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) 1-hexino deuterado com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 4).



Figura

A87. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) 2-cloro-1-pentino deuterado com BMMI-Pro, 1 h (a) e 24 h(b), (Tabela 11, entrada 5).

8.6 Análises de RMN de ^{13}C quantitativo para captura de CO_2

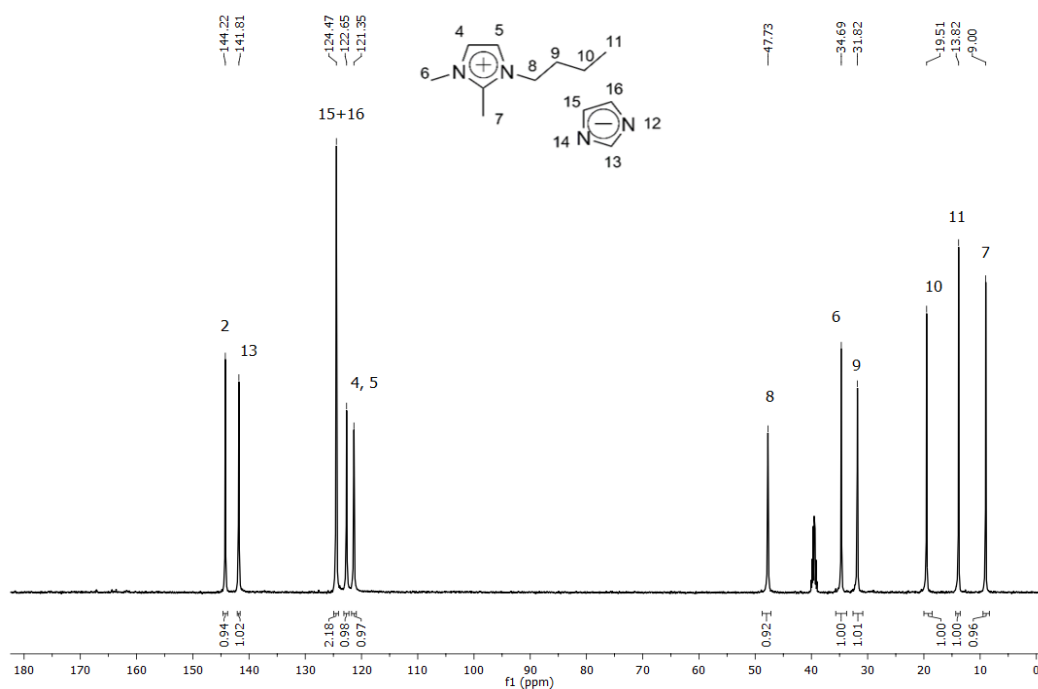


Figura A88. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (125 MHz, capilar de $\text{DMSO}-d_6$) do BMMI-Im (seco) + CO_2 (20 bar), (Tabela 14, entrada 1).

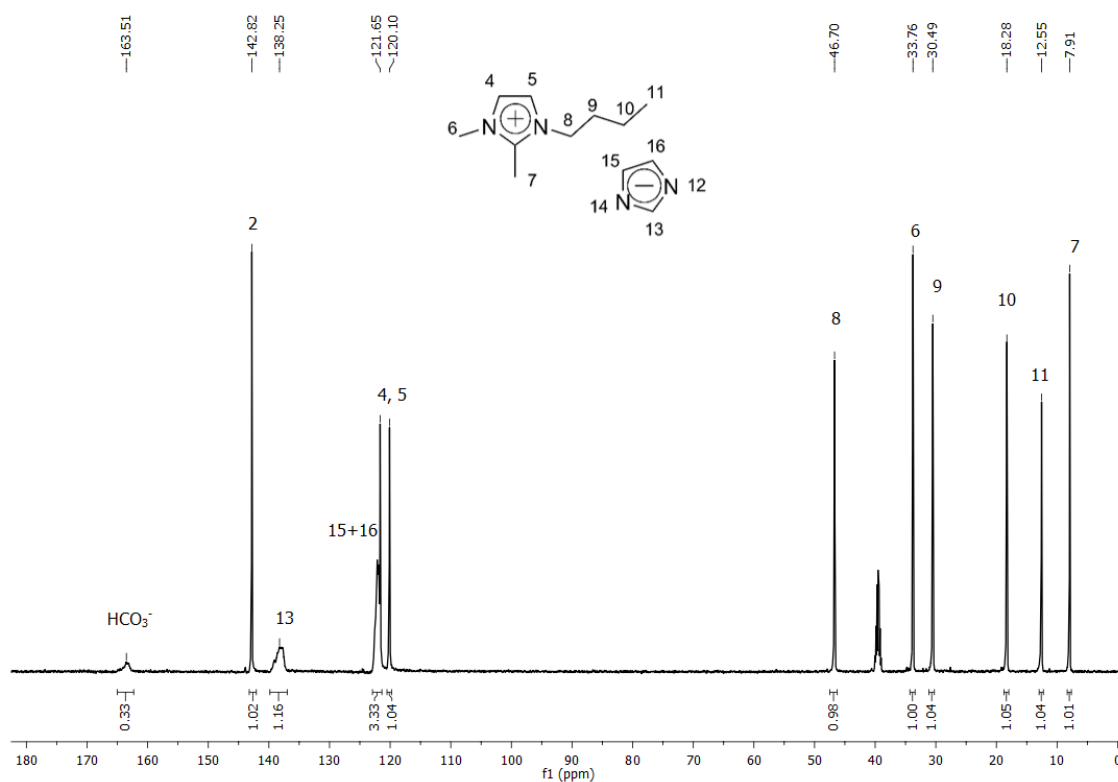


Figura A89. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (125 MHz, capilar de $\text{DMSO}-d_6$) da solução de $\text{BMMI}\cdot\text{Im}/\text{H}_2\text{O}$ (1/2) + CO_2 (20 bar), (Tabela 14, entrada 2).

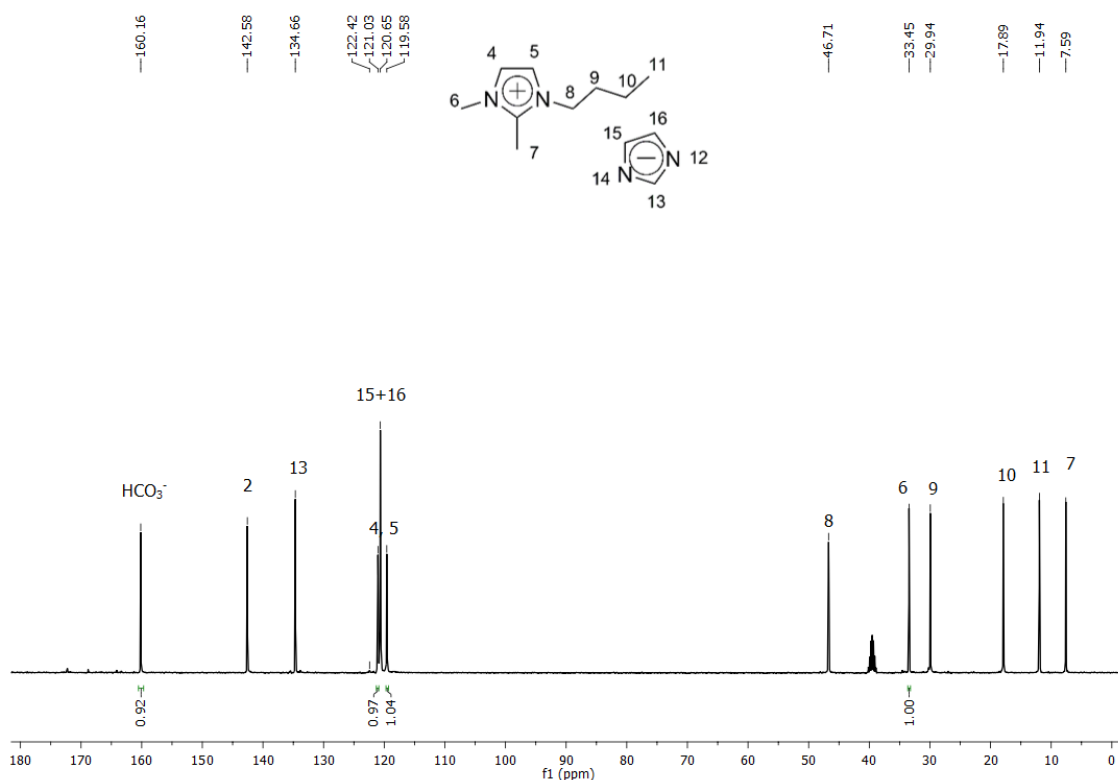


Figura A90. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}-d_6$) da solução de $\text{BMMI}\cdot\text{Im}/\text{H}_2\text{O}$ (1/10) + CO_2 (20 bar), (Tabela 14, entrada 3).

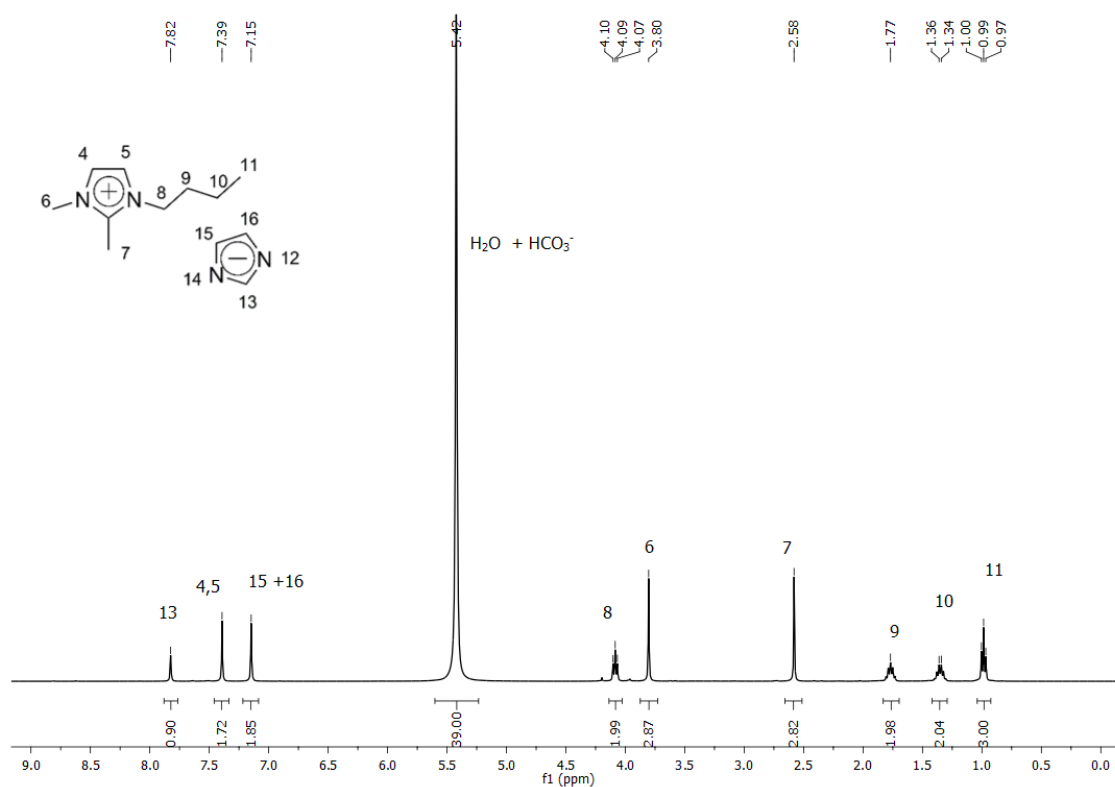


Figura A91. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, capilar de $\text{DMSO-}d_6$) da solução de BMMI-Im/ H_2O (1/10) + CO_2 (20 bar), (Tabela 14, entrada 3).

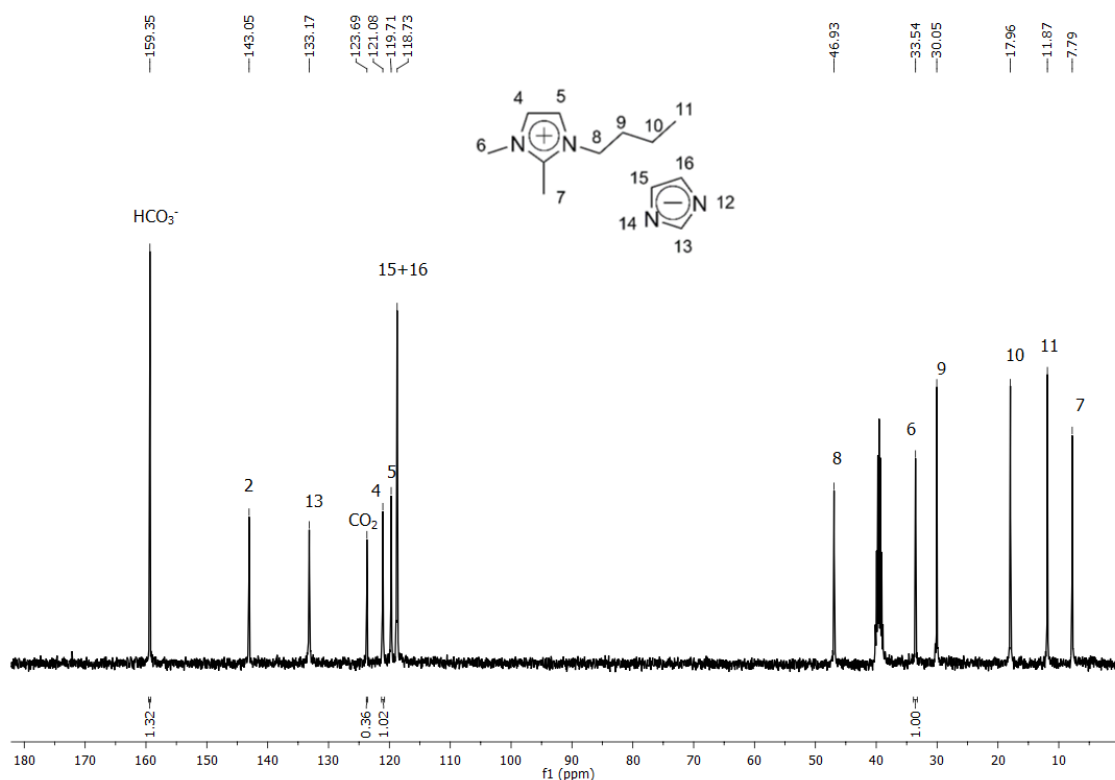


Figura A92. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de $\text{DMSO-}d_6$) da solução de BMMI-Im/ H_2O (1/100) + CO_2 (20 bar), (Tabela 14, entrada 4).

8. ANEXOS

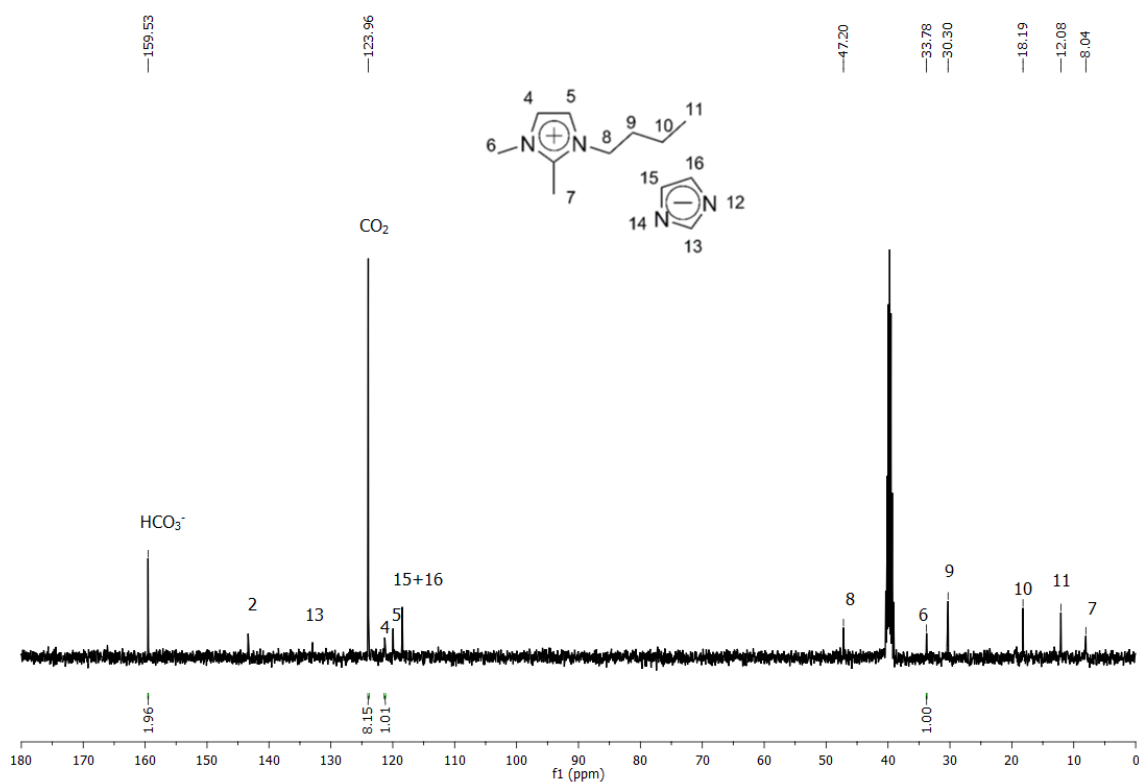


Figura A93. Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de DMSO- d_6) da solução de BMMI·Im/ H_2O (1/1000) + CO_2 (20 bar), (Tabela 14, entrada 5).

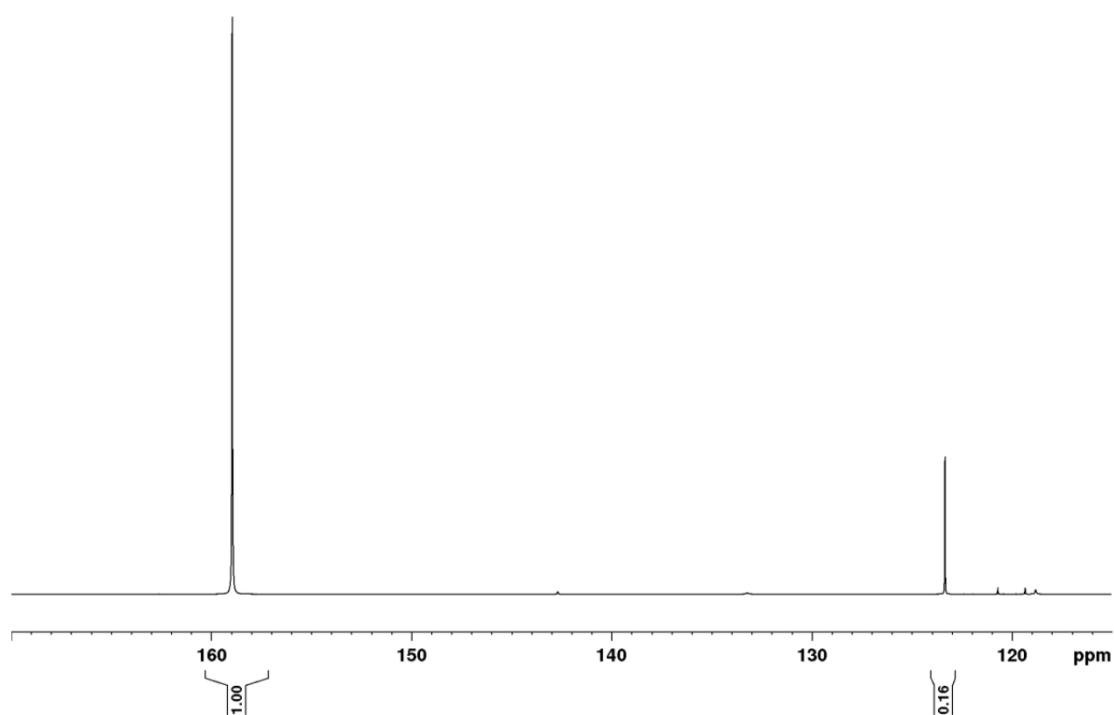


Figura A94. Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) da solução de BMMI·Im/ H_2O (1/100) + $^{13}\text{CO}_2$ (1 bar), (Tabela 14, entrada 6).

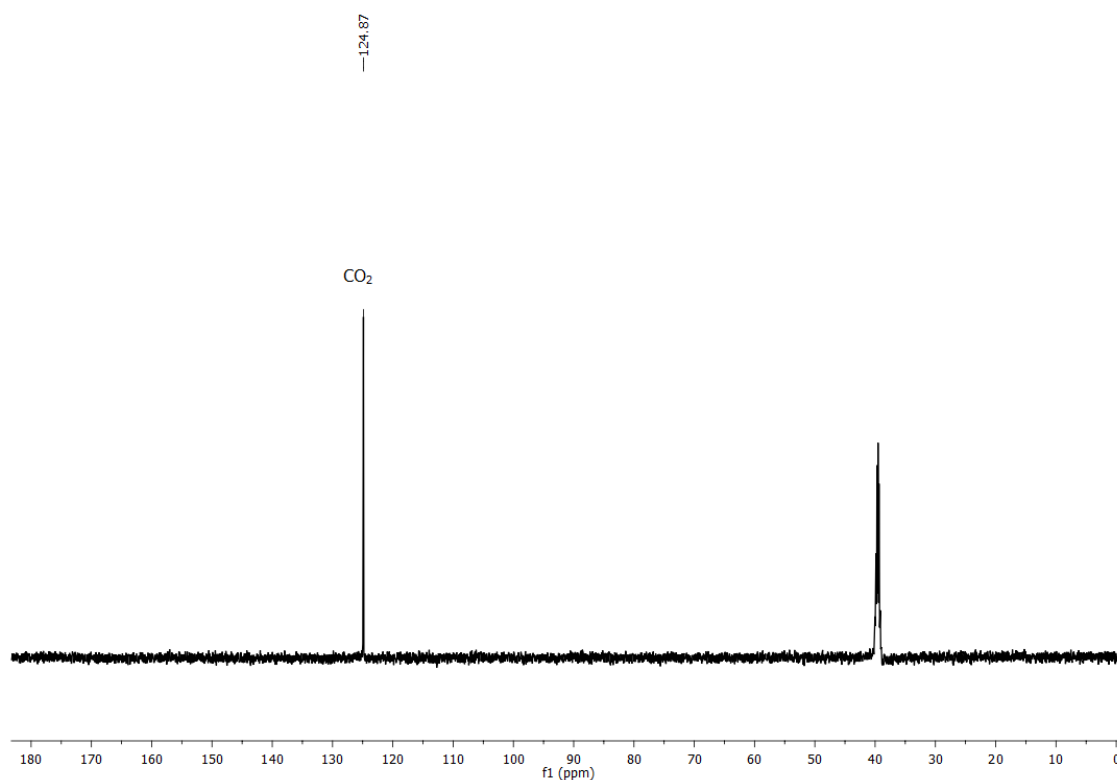


Figura A95. Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de $\text{DMSO-}d_6$) da H_2O pura + CO_2 (20 bar), (Tabela 14, entrada 10).

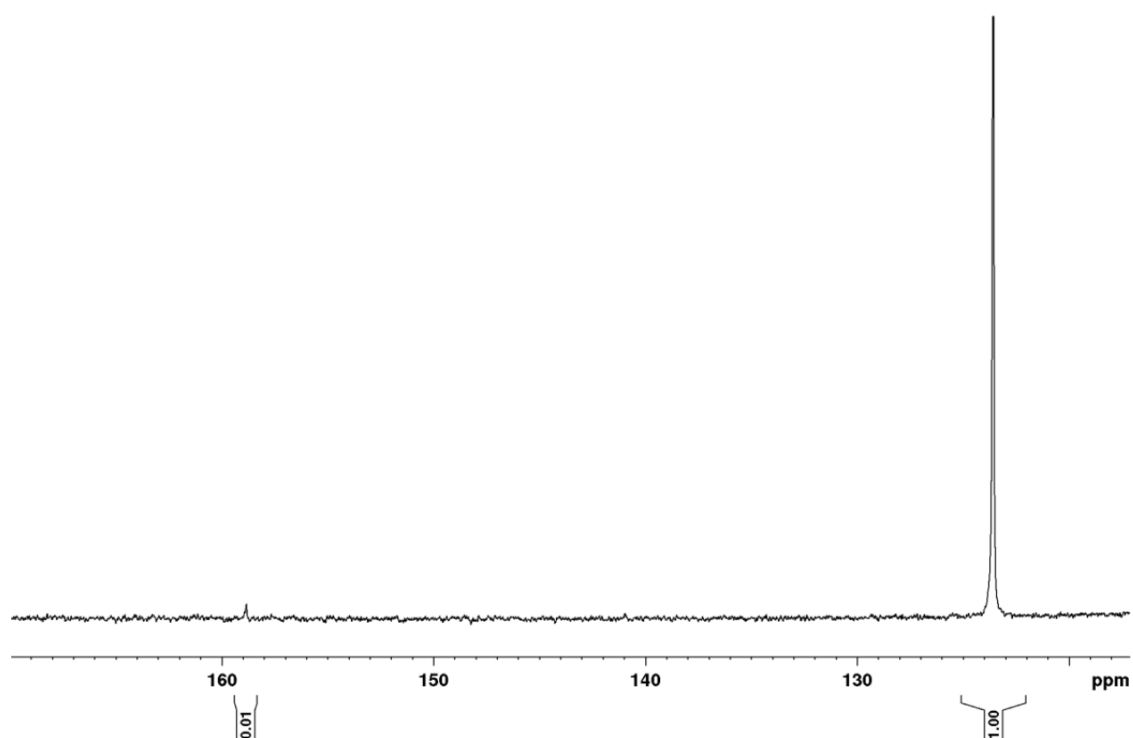


Figura A96. Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) da H_2O pura + $^{13}\text{CO}_2$ (1 bar), (Tabela 14, entrada 9).

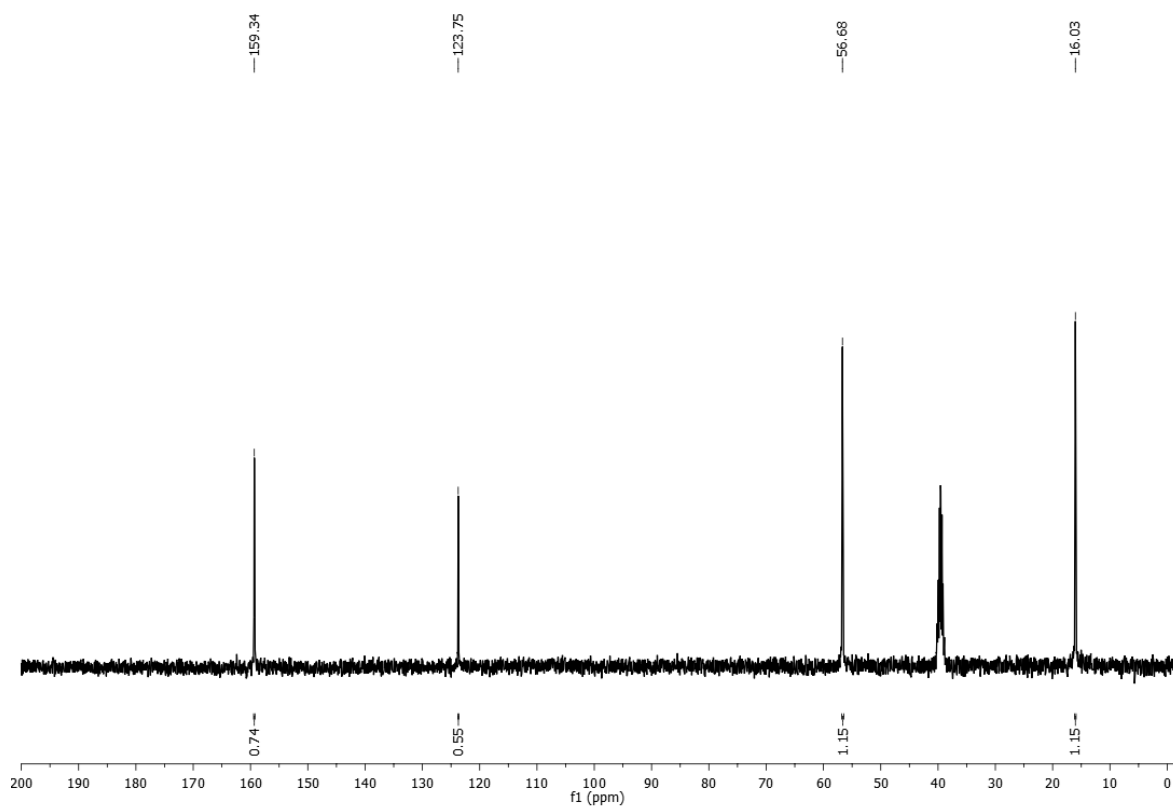


Figura A97. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz) da solução de NaOH/H₂O (1/100) + CO₂ (20 bar), usando etanol como padrão interno (1,15 mmol EtOH/NaOH) (Tabela 14, entrada 11).

8. ANEXOS

8.7 Análises gerais

Tabela A2. Dados da análise de difração de Raios X da estrutura cristalina do MMMI-Im refinado.

Código de identificação	OJDULA
Fórmula empírica	C ₉ H ₁₆ N ₄ O
Massa Molecular	196.26
Temperatura (K)	120(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Parâmetros de cela: a(Å)	7.3864(4)
b(Å)	12.0203(7)
c(Å)	12.5938(7)
α(°)	90
β(°)	103.725(6)
γ(°)	90
Volume (Å ³)	1086.24(11)
Número de fórmulas elementares (Z)	4
Densidade coletada/ρ _{calc} (g/cm ³)	1.200
Coeficiente absorção linear/μ(mm ⁻¹)	0.669
F(000)	424.0
Dimensão do cristal/mm ³	0.9416 × 0.63 × 0.5186
Radiação empregada	CuKα (λ = 1.54184)
Região de varredura angular θ(°)	10.316 to 149.746
Intervalo de varredura	-9 ≤ h ≤ 6, -14 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 15
Nº de reflexos coletados	4439
Nº de reflexos independentes	2149 [R _{int} = 0.0296, R _{sigma} = 0.0272]
Dados/restrições/parâmetros	2149/0/136
Veracidade do fit F ²	1.060
Índices de discordância finais [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0509, wR ₂ = 0.1423
Índices de discordância final [dados totais]	R ₁ = 0.0542, wR ₂ = 0.1456
Densidade eletrônica residual (e.Å ⁻³)	0.23/-0.26